# tesa Aktiengesellschaft Hamburg

5

20

25

30

35

## Beschreibung

## "Leicht reißbares Wickelband"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein halogenfreies leicht reißbares Wickelband bestehend aus einer Folie sowie einer Klebstoffschicht. Das Wickelband ist zum Beispiel zum Umwickeln von Lüftungsleitungen in Klimaanlagen, Drähten oder Kabeln vorgesehen und ist insbesondere für Kabelbäume in Fahrzeugen oder Feldspulen für Bildröhren geeignet. Das Wickelband dient dabei zum Bündeln, Isolieren, Markieren, Abdichten oder Schützen. Des weiteren umfasst die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie.

Kabelwickelbänder und Isolierbänder bestehen üblicherweise aus weichgemachter PVC-Folie mit einer einseitigen Haftklebstoffbeschichtung. Es besteht verstärkt der Wunsch, Nachteile dieser Produkte zu beseitigen. Entsprechende Nachteile beinhalten Ausdampfung von Weichmacher und hoher Halogengehalt.

Die Weichmacher konventioneller Isolierbänder und Kabelwickelbänder dampfen allmählich aus, was zu einer Gesundheitsbelastung führt, insbesondere ist das üblicherweise verwendete DOP bedenklich. Weiterhin schlagen sich die Dämpfe in Kraftfahrzeugen an den Scheiben nieder, was die Sicht (und damit erheblich die Fahrsicherheit) verschlechtert und vom Fachmann als Fogging (DIN 75201) bezeichnet wird. Bei noch stärkerer Verdampfung durch höhere Temperaturen, zum Beispiel im Motorinnenraum von Fahrzeugen oder bei Isolierbändern in elektrischen Geräten, versprödet das Wickelband durch den entstehenden Weichmacherverlust.

Weichmacher verschlechtern das Brandverhalten des reinen PVCs, was durch Zugabe von Antimonverbindungen, die toxisch sehr bedenklich sind, oder durch Verwendung chlor- oder phosphorhaltiger Weichmacher teilweise kompensiert wird.

Vor dem Hintergrund der Diskussion um Verbrennung von Kunststoffabfällen, zum Beispiel Shredderabfall aus dem Fahrzeugrecycling, besteht der Trend zur Reduktion des Halogengehaltes und damit der Dioxinreduzierung. Daher werden bei den Kabelisolierungen die Wandstärken und bei den zum Umwickeln verwendeten Bändern die Dicken der PVC-Folie reduziert. Die übliche Dicke der PVC-Folien für Wickelbänder beträgt 85 bis 200 µm. Unterhalb von 85- µm treten erhebliche Probleme im Kalanderprozess auf, so dass solche Produkte mit vermindertem PVC-Gehalt kaum verfügbar sind.

10

15

20

5

Die üblichen Wickelbänder enthalten Stabilisatoren auf Basis giftiger Schwermetalle, zumeist Blei, seltener Cadmium oder Barium.

Stand der Entwicklung zum Bandagieren von Leitungssätzen sind Wickelbänder mit und ohne Klebstoffbeschichtung, die aus einem PVC-Trägermaterial bestehen, das durch Einarbeitung von erheblichen Mengen (30 bis 40 Gew.-%) an Weichmacher flexibel eingestellt ist. Das Trägermaterial ist zumeist einseitig mit einer Selbstklebemasse auf Basis von SBR-Kautschuk beschichtet. Erhebliche Mängel dieser PVC-Wickelklebebänder sind ihre geringe Alterungsstabilität, das Auswandern und Verdunsten von Weichmacher, ihr hoher Halogengehalt sowie eine hohe Rauchgasdichte im Brandfall. In JP 10 001 583 A1, JP 05 250 947 A1, JP 2000 198 895 A1 und JP 2000 200 515 A1 werden typische Weich-PVC-Klebebänder beschrieben. Um eine höhere Flammfestigkeit der Weich-PVC-Materialien zu erreichen, wird üblicherweise, wie zum Beispiel in JP 10 001 583 A1 beschrieben, die stark toxische Verbindung Antimonoxid verwendet.

25

30

35

Es gibt Bemühungen, statt Weich-PVC-Folie Gewebe oder Vliese zu verwenden, die daraus resultierenden Produkte werden aber in der Praxis nur wenig eingesetzt, da sie relativ teuer sind und sich in der Handhabung (zum Beispiel Handeinreißbarkeit, elastisches Rückstellvermögen) und unter Nutzungsbedingungen (zum Beispiel Beständigkeit gegen Betriebsflüssigkeiten, elektrische Eigenschaften) stark von den gewohnten Produkten unterscheiden, wobei im folgenden ausgeführt der Dicke eine besondere Bedeutung zukommt.

In DE 200 22 272 U1, EP 1 123 958 A1 und WO 99/61541 A1 sind Wickelklebebänder aus einem gewebe- oder vliesartigem Trägermaterial beschrieben. Diese Materialen

zeichnen sich durch eine sehr hohe Reißfestigkeit aus. Daraus resultiert jedoch der Nachteil, dass diese Klebebänder bei der Verarbeitung nicht ohne Zuhilfenahme von Scheren oder Messern von Hand abgerissen werden können.

Reißbarkeit, Dehnbarkeit und Flexibilität sind die Hauptanforderungen an die Wickelklebebänder, um faltenfreie Wicklung und biegsame Kabelbäume herstellen zu können.

Im modernen Fahrzeugbau werden die Kabelbäume einerseits durch die Vielzahl der elektrischen Verbraucher und dem vermehrten Informationstransfer innerhalb der Fahrzeuge immer dicker und steifer, während andererseits der Verbauraum immer stärker reduziert und somit die Montage (Durchführung beim Verlegen in der Karosserie) problematischer wird. Dadurch ist ein dünnes Folientape vorteilhaft. Des weiteren wird für eine effiziente und kostengünstige Kabelbaumherstellung von den Kabelwickelbändern eine leichte und schnelle Verarbeitbarkeit erwartet.

15

20

10

5

Wickelbänder auf Basis von Weich-PVC-Folien werden in Automobilen zur Bandagierung von elektrischen Leitungen zu Kabelbäumen eingesetzt. Stand in den Anfängen der technischen Entwicklung die Verbesserung der elektrischen Isolation bei Verwendung dieser ursprünglich als Isolierbänder entwickelten Wickelbänder im Vordergrund, müssen derartige Kabelsatzbänder mittlerweile weitere Funktionen erfüllen, wie die Bündelung und dauerhafte Fixierung einer Vielzahl von Einzelkabeln zu einem stabilen Kabelstrang, sowie den Schutz der Einzelkabel und des gesamten Kabelstrangs gegen mechanische, thermische und chemische Schäden.

25

In DE 199 10 730 A1 wird ein Laminatträger beschrieben, der aus Velours oder Schaumstoff und einem Vlies besteht, welcher mittels eines doppelseitigen Klebebandes oder mit einem Schmelzkleber adhäsiv verbunden ist.

30

EP 0 886 357 A2 beschreibt eine dreilagige Schutzummantelung aus einem Spinnfaservlies, einem PET-Gewirke sowie einem Schaumstoff- oder Filzstreifen, die zusammenkaschiert sind, wobei die Schutzummantelung zusätzlich noch sehr aufwendig mit Klebestreifen und Klettverschlusssystemen zumindest partiell versehen ist.

In 35 Po

In EP 1 000 992 A1 wird ein gelochtes Baumwolle-Vlies mit einer 10 bis 45  $\mu$ m dicken Polyethylenbeschichtung sowie einer zusätzlichen Releasebeschichtung beschrieben.

10

15

20

35

4

Die DE-G 94 01 037 beschreibt ein Klebeband mit einem bandförmigen, textilen Träger, der aus einem Nähvlies besteht, das seinerseits aus einer Vielzahl parallel zueinander laufender, eingenähter Nähte gebildet wird. Das hier vorgeschlagene Vlies soll bei einem Flächengewicht von 50 bis 200 g/m² eine Dicke von 150 bis 400 µm aufweisen.

Die DE 44 42 092 C1 beschreibt ein Klebeband auf Nähvliesbasis, das auf der Trägerrückseite beschichtet ist. Der DE 44 42 093 C1 liegt die Verwendung eines Vlieses als Träger für ein Klebeband zugrunde, das durch die Bildung von Maschen aus den Fasern des Vlieses verstärktes Querfaservlies entsteht, also ein dem Fachmann unter dem Namen Malivlies bekanntes Vlies. Die DE 44 42 507 C1 offenbart ein Klebeband zur Kabelbandagierung, jedoch basiert es auf sogenannten Knit- beziehungsweise Multiknetvliesen. In allen drei Dokumenten werden dabei Vliese eingesetzt, die ein Flächengewicht von ungefähr 100 g/m² aufweisen, wie man den Beispielen entnehmen kann.

Aus der DE 195 23 494 C1 ist die Verwendung eines Klebebandes mit einem Träger aus Vliesmaterial einer Dicke von 400 bis 600 µm zum Bandagieren von Kabelbäumen bekannt, das einseitig mit einem Kleber beschichtet ist.

Aus der DE 199 23 399 A1 ist ein Klebeband mit einem bandförmigen Träger aus Vliesmaterial bekannt, das zumindest einseitig mit einem Kleber beschichtet ist, wobei das Vlies eine Dicke von 100  $\mu$ m bis 3000  $\mu$ m, insbesondere 500 bis 1000  $\mu$ m aufweist.

Derartig dicke Vliese machen die Kabelbäume noch dicker und unflexibler als klassische PVC-Tapes, auch wenn dies sich positiv auf die Schalldämmung auswirkt, was nur in einigen Bereichen von Kabelbäumen von Vorteil ist. Vliese sind aber wenig dehnbar und weisen praktisch kein Rückstellvermögen auf. Dies ist von Bedeutung, da dünne Äste von Kabelbäumen so stramm gewickelt sein müssen, dass sie beim Einbau nicht schlaff herunterhängen und sich leicht vor dem Anclipsen und Anbau der Stecker positionieren lassen.

Ein weiterer Nachteil von Textilklebebändern ist die geringe Durchschlagspannung von ca. 1 kV, weil nur die Klebstoffschicht isoliert. Folienbänder hingegen liegen über 5 kV, sie sind gut spannungsbeständig.

10

15

20

25

30

5

Wickelbänder und Kabelisolierungen aus thermoplastischem Polyester wurden versuchsweise zur Herstellung von Kabelbäumen verwendet. Diese weisen erhebliche Mängel bezüglich ihrer Flexibilität, Verarbeitbarkeit, Alterungsbeständigkeit oder Kompatibilität zu den Kabelmaterialen auf. Der schwerwiegendste Nachteil von Polyester ist jedoch die erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit, so dass ein Einsatz aus Sicherheitsgründen in Automobilen nicht in Frage kommt.

In DE 100 02 180 A1, JP 10 149 725 A1, JP 09 208 906 A1 und JP 05 017 727 A1 wird der Einsatz von halogenfreien thermoplastischen Polyester-Trägerfolien beschrieben. In JP 07 150 126 A1 wird eine flammwidrige Wickelfolie aus einer Polyester-Trägerfolie beschrieben, welche ein bromiertes Flammschutzmittel enthält.

In der Patentliteratur werden auch Wickelbänder aus Polyolefinen beschrieben. Diese enthalten entweder halogenhaltige Flammschutzmittel oder sehr hohe Mengen an Füllstoffen, welche eine geringe Flexibilität, Weißbruch bei Dehnung und sehr geringe Reißfestigkeit verursachen.

In der WO 00/71634 A1 wird ein Wickelklebeband beschrieben, dessen Folie aus einem Ethylen-Copolymer als Basismaterial besteht. Die Trägerfolie enthält das halogenhaltige Flammschutzmittel Decabromdiphenyloxid. Die Folie erweicht jedoch schon unterhalb einer Temperatur von 95 °C.

In der WO 97/05206 A1 wird ein halogenfreies Wickelklebeband beschrieben, dessen Trägerfolie aus einem Polymerblend aus Polyethylen niederer Dichte und einem Ethylen/Vinylacetatoder einem Ethylen/Acrylat-Copolymer besteht. Als Flammschutzmittel werden 20 bis 50 Gew.-% Aluminiumhydroxid oder Ammoniumpolyphosphat verwendet. Ein erheblicher Nachteil der Trägerfolie ist wiederum eine Erweichungstemperatur unter 100 °C. Um dem entgegen zu wirken, wird die Verwendung von Silan-Vernetzern beschrieben. Der Erfindungsgegenstand weist außerdem geringe Flexibilität, Weißbruch bei Dehnung und sehr geringe Reißfestigkeit auf.

Analoge Probleme treten auch bei den nachfolgend aufgeführten füllstoffhaltigen Isolierklebebändern auf.

WO 99/35202 A1 und US 5,498,476 A1 beschreiben eine Trägerfolienmaterial aus einem Blend von EPDM und EVA in Kombination mit Ethylendiaminphosphat als Flammschutzmittel. Dieses weist wie auch Ammoniumpolyphosphat eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf. In Kombination mit EVA tritt zudem eine Versprödung bei Alterung auf. Die beschriebenen Isolierbänder sind für Kabelbaumwickelbänder zu dick und viel zu unflexibel.

Die EP 0 953 599 A1 beansprucht eine Polymermischung aus LLDPE und EVA für Anwendungen als Kabelisolierungen und als Folienmaterial. Als Flammschutzmittel wird eine Kombination aus Magnesiumhydroxid mit spezieller Oberfläche und rotem Phosphor beschrieben.

Eine sehr ähnliche Kombination wird in der EP 1 097 976 A1 beschrieben. Hier wird anstatt dem LLDPE ein PP-Polymer verwendet. Nachteil ist jedoch die daraus resultierende geringe Flexibilität. Für die Abmischung mit EVA oder EEA wird behauptet, dass die Folie eine hinreichende Flexibilität aufweist. Dem Fachmann ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass diese Polymere zur Verbesserung des Flammschutzes mit Polypropylen abgemischt werden. Die beschriebenen Produkte weisen eine Foliendicke von 0,2 mm auf, allein diese Dicke schließt bei gefüllten Polyolefinfolien eine hohe Flexibilität aus, da diese in der 3. Potenz von der Dicke abhängt. Das beschriebene Verfahren der Extrusion ist bei den extrem niedrigen Schmelzindices der verwendeten Polypropylene, wie dem Fachmann bekannt, auf einer Produktionsanlage kaum durchführbar, erst recht nicht für eine praxisgerechte dünne Folie und erst recht nicht bei Verwendung in Kombination mit den beschriebenen hohen Mengen an Füllstoff.

25

30

5

10

15

20

Die JP 2001 049 208 A1 beschreibt eine öl- und wärmebeständige Folie für ein Klebeband, bei welcher beide Schichten aus einer Mischung von EVA oder EEA, Peroxidvernetzer, Silanvernetzer, Katalysator für die Silanolkondensation und Flammschutzmittel zusammengesetzt sind und eine der Schichten zusätzlich Polypropylen enthält. Diese Folie löst weder das Problem der geringen Flexibilität einer gefüllten Polypropylenfolie noch das der hohen Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit.

JP 09 310 048 A1 beschreibt einen Folienträger aus Polyolefin, Flammschutzmittel, HALS-Lichtschutzmittel und Hydrotalcit als Säurefänger für das EVA. Diese Folie hat weder eine hohe Flexibilität noch eine hohe Alterungsbeständigkeit zum Ziel.

Die genannten Patentschriften zum Stand der Technik führen trotz der genannten 5 Nachteile keine Folien auf, die auch noch die weiteren Anforderungen wie Handeinreißbarkeit, Flexibilität. Wärmebeständigkeit, Kompatibilität mit Polyolefinkabelisolierungen, Vermeidung von Weißbruch beim Dehnen oder hinreichender Abrollkraft lösen. Darüber hinaus bleiben die Verarbeitbarkeit in 10 Folienherstellprozessen und Fogging-Werte fraglich. Die mit Salzen Ammoniumpolyphosphat oder Hydroxiden wie Magnesium- oder Aluminiumhydroxid gefüllten Folien weisen eine gewisse Leitfähigkeit auf und ergeben dadurch Durchschlagsspannungen von etwa 3 kV/100 µm. Zur Verbesserung der Handreißbarkeit von Polyolefinfolien kann man neben Flammschutzmitteln auch andere Füllstoffe wie 15 Kreide oder Talkum verwenden, welche aber ebenfalls Reißfestigkeit Durchschlagsspannung erheblich vermindern.

Copolymere mit ionogenen Gruppen sind für andere Anwendungen mit Haftklebern erwähnt worden. Auch wenn es sich dabei nicht um Wickelbänder handelt und derartige Copolymere nicht zum Zweck eines leicht einreißbaren und flexiblen Produktes eingesetzt werden, soll darauf eingegangen werden.

Die US 6,045,882 A beschreibt eine geblasene und anschließend biaxial versteckte mehrschichtige Folie, welche vorzugsweise ein ionogenes Polymer enthält. Sie zeichnet sich durch besonders hohe Reißfestigkeit, niedrigen Reibungskoeffizienten und Transparenz aus.

Die WO 01/00480 A1 beschreibt eine Verpackung aus einer reißfesten Folie aus Polyethylen und einem hochreißfestem Klebeband (Aufreißstreifen). Das Polyethylen ist in einer speziellen Ausführungsform ein ionogenes Ethylencopolymer.

Die JP 48 072 238 A beschreibt ein Klebeband aus einer verstreckten Polypropylenfolie, welcher ein Ethylenpolymer, vorzugsweise ein ionogen modifiziertes, zur Erhöhung der Reißfestigkeit der Folie zugemischt ist.

20

25

30

Die JP 56 109 274 A1 beschreibt ein Klebeband aus einer Folie aus einem Copolymer aus Propylen und Methylpenten, bei dem eine Schicht aus ionisch modifiziertem Polyolefin als Haftvermittler zu einem Hotmelt-Klebstoff dient.

Die WO 01/85444 A1 beschreibt ein Klebeband aus einer harten Folie (Aluminium, metallisiertes Polyester oder Polyimid), einer weichen Schicht (zum Beispiel Polyurethan oder Polyethylen, wobei letztere auch EVA oder Ethylencopolymere mit ionogenen Gruppen einschließt) und einer Klebstoffschicht. Besonderes Kennzeichen der Erfindung ist eine besonders hohe elektromagnetische Abschirmung (EMI) und Spannungsbeständigkeit. Die geringe Flexibilität der harten Folie wird durch eine Prägung verbessert. Der Erfindungsgegenstand ist nicht leicht reißbar.

Die WO 01/44398 A1 beschreibt ein Klebeband mit einer Folie aus einer Polymermischung. Die eine Komponente besteht aus einem der marktüblichen thermoplastischen Polymeren, die andere aus einem thermoplastischen Elastomer (zum Beispiel Polyamid, Polyurethan, Polyolefin, wobei diese auch ionogene Gruppen enthalten kann). Eine Einreißbarkeit ist durch die Rohstoffe nicht gegeben, sondern wird durch monoaxiale Verstreckung der Folie mit nachfolgender Aufbringung einer speziellen Prägung erreicht.

20

35

15

Die WO 92/20534 A1 beschreibt eine selbstklebende Tapete mit einer Außenschicht aus ionomerem Polyolefin mit hohem Schmelzindex und Füllstoff, auf welcher dekorative Stanzlinge reversibel befestigt werden können.

Es gibt eine Anzahl von Folienklebebändern für Verpackungszwecke, die jedoch nicht als Wickelband geeignet sind. Im Fall von Polyester- oder orientierten Polypropylen-Trägern weisen sie eine sehr geringe Flexibilität auf. Nicht verstreckte Polyethylen- oder Polypropylen-Träger (aus Cast- oder Blasprozess) können durchaus hinreichend flexibel sein, sind jedoch nicht handeinreißbar und oder sauber abreißbar (hohe Bruchdehnungen) wie selbst dem Nichtfachmann von Haushaltsbeuteln oder Tragetaschen bekannt ist.

Die Aufgabe bleibt daher das Auffinden einer Lösung für ein Wickelband, welche die Vorteile der leichten Reißbarkeit, Flexibilität, Abriebfestigkeit, hohe Durchschlagsspannungsbeständigkeit, Weißbruchfreiheit und sonstige mechanischen von

hochwertigen PVC-Wickelbändern mit der Halogenfreiheit von textilen Wickelbändern verbindet und darüber hinaus eine überlegene Wärmealterungsbeständigkeit aufweist, wobei eine großtechnische Produzierbarkeit des Wickelbandes sichergestellt sein muss und ein hoher Fogging-Wert bei einigen Anwendungen notwendig ist.

5

10

15

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, flexible halogenfreie leicht reißbare Wickelbänder zur Verfügung zu stellen, welche ein besonders sicheres und schnelles Umwickeln, insbesondere von Drähten und Kabeln, zum Markieren, Schützen, Isolieren, Abdichten oder Bündeln ermöglichen, wobei die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nicht im bekannten Umfang auftreten.

Im Zuge der immer komplizierter werdenden Elektronik und der steigenden Zahl von elektrischen Verbrauchern in den Automobilen werden auch die Leitungssätze immer komplexer. Bei steigenden Querschnitten der Kabelbäume wird die induktive Erhitzung immer größer, während die Wärmeableitung abnimmt. Dadurch steigen die Anforderungen an die Wärmebeständigkeit der verwendeten Materialien. Die standardmäßig verwendeten PVC-Materialien für die Wickelklebebänder stoßen hier an ihre Grenzen. Es besteht daher auch die Aufgabe ein Trägerfolienmaterial zu finden, welche die Wärmebeständigkeit von PVC nicht nur erreicht, sondern sogar übertrifft.

20

35

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Wickelband, wie sie im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Wickelbandes, Anwendungen desselben sowie Verfahren zur Herstellung des Wickelbandes.

Demgemäss betrifft die Erfindung ein leicht reißbares halogenfreies Wickelband bestehend aus einer Folie sowie einer Klebstoffschicht. Die Folie enthält ein Copolymer aus

- 30 (a) α-Olefin der Formel R-CH=CH<sub>2</sub>, wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und
  - (b) eine  $\alpha$ , $\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure aus 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie
  - (c) optional ein weiteres monoethylenisch ungesättigtes Monomer, wobei die Wasserstoffatome der Carbonsäuregruppen des Copolymers zu 10 bis 90 % durch Neutralisation durch Metallionen substituiert sind.

10

15

20

Die Dicke des erfindungsgemäßen Wickelbandes liegt im Bereich von 30 bis 180 μm, bevorzugt 50 bis 150 μm, insbesondere 55 bis 100 μm. Die Oberfläche kann strukturiert oder glatt sein. Vorzugsweise ist die Oberfläche leicht matt eingestellt. Dies kann durch Verwendung eines Füllstoffs mit einer hinreichend hohen Teilchengröße oder durch eine Walze (zum Beispiel Prägewalze am Kalander oder mattierte Chill Roll oder Prägewalze bei der Extrusion) erreicht werden.

Das Wickelband ist vorzugsweise mit einer haftklebrigen Schicht ausgerüstet. In einer besonderen Ausführungsform kann die Folie auch ohne Klebstoff gewickelt werden, wobei jedoch eine Fixierung des Wickelbandes am Ende des Wickelvorgangs mit einem Klebeband erfolgen sollte.

Erstaunlicherweise ist auch die thermische Alterungsbeständigkeit im Vergleich zu PVC als Hochleistungswerkstoff nicht schlechter sondern vergleichbar oder sogar besser.

Das erfindungsgemäße Wickelbande ist im wesentlichen frei von flüchtigen Weichmachern wie zum Beispiel DOP oder TOTM und hat daher ein ausgezeichnetes Brandverhalten und geringe Emission (Weichmacherausdampfung, Fogging).

Für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar ist ein solches Wickelband aus einer Folie sowie einer Klebstoffschicht herstellbar, wobei die Folie ein Copolymer aus

- (a)  $\alpha$ -Olefin der Formel R-CH=CH2, wobei R Wasserstoff oder ein Alkylradikal mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und
- 25 (b) eine α,ß-ethylenisch ungesättigte Carbonsäure aus 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie
  - (c) optional ein weiteres monoethylenisch ungesättigtes Monomer, wobei die Wasserstoffatome der Carbonsäuregruppen des Copolymers zu 10 bis 90 % durch Neutralisation durch Metallionen substituiert sind, enthält.
- Durch Vernetzung ist das Wickelband sogar unschmelzbar. Dies ist durch ionisierende Strahlung wie Elektronen- oder γ-Strahlung oder Peroxide möglich. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Copolymer oder ein Polymer einer optionalen Coextrusionsschicht mit Silangruppen zu modifizieren welche durch Einwirkung von (Luft-)Feuchtigkeit zu Vernetzung führen.

25

30

Die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Wickelbandes liegen in md (Maschinenrichtung) bevorzugt in den folgenden Bereichen:

- Kraft bei 1 %-Dehnung 0,6 bis 4 N/cm auf, besonders bevorzugt 1 bis 3 N/cm
- Kraft bei 100 %-Dehnung 5 bis 20 N/cm, besonders bevorzugt 8 bis 12 N/cm.
  - Reißdehnung von 200 bis 1000 %, besonders bevorzugt von 300 bis 400 %.
  - Reißkraft im Bereich von 6 bis 40 N/cm, besonders bevorzugt von 8 bis 15 N/cm, wobei die Folie zur Ermittlung der Daten mit scharfen Klingen zugeschnitten wurde.
- Die Kraft bei 1 % Dehnung ist ein Maß für die Steifigkeit der Folie, und die Kraft bei 100 % Dehnung ist ein Maß für die Anschmiegsamkeit beim Wickeln bei starker Deformation durch hohe Wickelspannung. Die 100 %-Kraft darf aber auch nicht zu niedrig liegen, weil sonst die Reißfestigkeit zu gering ist.
- 15 Die Durchschlagsspannung liegt vorzugsweise bei mindestens 5 kV/100 μm.

Die Herstellung des Wickelbandes erfolgt auf einem Kalander oder durch Extrusion wie zum Beispiel im Blas- oder Castprozeß. Vorgenannte Verfahren sind zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Wiley-VCH 2002 beschrieben.

Der bevorzugte Schmelzindex des Copolymers liegt für die Kalanderverarbeitung unter 5 g/10 min, vorzugsweise unter 1 g/10 min und insbesondere unter 0,7 g/10 min. Für die Extrusionsverarbeitung liegt der bevorzugte Schmelzindex zwischen 0,2 und 10 g/10 min, insbesondere zwischen 0,4 und 5 g/10 min bei 2,16 kg und 190 °C.

Besonders bevorzugt ist die Verarbeitung durch Blasextrusion, da die Trägerfolie sich in Querrichtung besonders leicht abreißen lässt. In einer bevorzugten Ausführung der Blasextrusion werden die Verarbeitungsparameter so eingestellt, dass die Reißfestigkeit in Längsrichtung mindestens das Doppelte, vorzugsweise mindestens das Vierfache der Reißfestigkeit in Querrichtung beträgt, wobei die Reißfestigkeit nach Elmendorf bestimmt wird.

Bevorzugte Verarbeitungsparameter sind:

- Längsstreckverhältnis (Verhältnis Wickelgeschwindigkeit der Folie zu Geschwindigkeit der Schmelze in der Düse) von 2 bis 25, vorzugsweise von 5 bis 10.
- Frostlinie kleiner als 160 cm.
- Das Längsstreckverhältnis dividiert durch Frostlinie ist größer als 0,1 cm<sup>-1</sup> vorzugsweise größer als 0,2 cm<sup>-1</sup>
- Das Aufblasverhältnis liegt im Bereich von 1 bis 4, vorzugsweise von 1,8 bis 2,5.
- Der Düsenspalt liegt im Bereich von 1 bis 1,6 mm.
- Die Herstellung solcher, erfindungsgemäß verwendeter Copolymere ist zum Beispiel in der US 3,264,272 A1 beschrieben.
  - Der Begriff Copolymer ist dahingehend zu verstehen, dass es auch mehrere unterschiedliche α-Olefine oder ungesättigte Carbonsäuren enthalten kann. Das ungesättigte α-Olefin ist vorzugsweise Ethylen, Propylen oder Buten-(1), besonders bevorzugt Ethylen. Die ungesättigte Carbonsäure kann eine Mono- oder Dicarbonsäure wie Methacrylsäure oder Maleinsäure sein. Die Metallionen sind vorzugsweise ein- bis dreiwertig, zum Beispiel aus den Gruppen I, II ,III, IV-A und VII des Periodensystems, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetalle, insbesondere Natrium.
- Die Folienschicht des Wickelbandes kann neben dem erfindungsgemäßen Copolymer andere Polymere enthalten, wobei der Anteil an erfindungsgemäßem Copolymer vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% beträgt. Bei mehreren Folienschichten soll bevorzugt mindestens eine diesen Anteil enthalten.

25

30

15

5

Eine optionale Abmischkomponente sollte in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bei 190 °C keinen wesentlich höheren Schmelzindex aufweisen als das erfindungsgemäße Copolymer sondern bevorzugt einen niedrigeren. Geeignete Abmischkomponenten sind zum Beispiel weiche Ethylencopolymere wie LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, Metallocen-PE, EPM oder EPDM vorzugsweise mit einer Dichte von 0,86 bis 0,96 g/cm³. Polybuten(1)- oder weiche Polybuten- oder Polypropylencopolymere mit Random- oder Blockstruktur sind ebenfalls geeignet, weisen jedoch vorzugsweise einen Kristallitschmelzpunkt von weniger als 145 °C auf. Bevorzugt werden Polymere auf Ethylenbasis.

10

15

20

25

30

35

Abmischung stickstoffoder sauerstoffhaltigen Polymeren kann Brandvermögen von olefinhaltigen Polymeren reduziert werden. Dies gilt auch für das erfindungsgemäße Wickelband. Beispiele dafür sind Ethylencopolymere enthaltend carbonylgruppenhaltige Monomere wie Ethylenacrylat (zum Beispiel EMA, EBA, EEA, EAA) oder Ethylenvinylacetat. Darüber hinaus wird beansprucht, dass auch Polyethylenvinylalkohol und olefinfreie stickstoff- oder sauerstoffhaltige Polymere zur Reduzierung des Brandvermögens geeignet sind, zum Beispiel in Form von Polyamiden Polyestern mit hinreichend niedrigem Erweichungspunkt (passend Verarbeitungstemperatur des Copolymers), Polyvinylacetat. Polyvinylbutyral. Vinylacetatvinyalkoholcopolymer und Poly(meth)acrylate. Bevorzugt werden Polyvinylacetat und weiche Poly(meth)acrylate, die auch vernetzt sein können. Diese können auch eine Core-Shell-Struktur aufweisen, beispielweise ein Kern aus Polyacrylaten von Alkoholen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Hülle aus Polymethylmethacryat. Insbesondere stellen sich Acrylat-Impact-Modifier, welche für die Modifizierung von PVC hergestellt werden, als besonders geeignet heraus, da sie schon in kleinen Mengen eine deutliche Verbesserung des Brandverhaltens bewirken, dabei die Flexibilität des Wickelbandes nicht wesentlich beeinträchtigen und trotz ihrer Polarität die Haftung der Schmelze auf Kalander- oder Kühlwalzen nicht erhöhen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an Sauerstoff oder Stickstoff bezogen auf das Gesamtgewicht an allen Polymeren zwischen 0,5 und 5 Gew.-%.

In einer speziellen Ausführungsform weist das Wickelband mehrere Folienschichten auf, wobei sich als Coextrusionsschichten die als Abmischkomponenten genannten Polymere, insbesondere stickstoff- oder sauerstoffhaltige Polymere und Polymere auf Ethylenbasis eignen. Das anteilsmäßig größte Polymer in einer solchen Coextrusionsschicht soll einen Schmelzindex von weniger als 10 g/10 min, vorzugsweise weniger als 6 g/10 min aufweisen (2,16 kg, 190 °C).

Als Abmischkomponente des erfindungsgemäßen Copolymers oder als Hauptbestandteil einer Coextrusionsschicht werden Ethylenvinylacetat- und Ethylenacrylatcopolymere besonders bevorzugt.

Das Wickelband enthält nicht zwangsläufig, aber vorzugsweise ein Flammschutzmittel. Wird es um einen isolierten Draht, ein Kabel oder ein metallisches Lüftungsrohr

10

15

20

25

gewickelt, ist der Verbund in der Regel selbstverlöschend, da die Wärme durch das Metall abgeführt wird. Bei Drähten oder Kabeln wird bei erhöhten Anforderungen eine flammfest ausgerüstete Isolierung verwendet, dabei wird das Brandverhalten durch das erfindungsgemäße Wickelband nicht oder nur wenig verschlechtert. Dies gilt insbesondere dann, wenn stickstoff- oder sauerstoffhaltige Polymere in der Trägerfolie mitverwendet werden oder wenn das Wickelband in mindestens einer Folieschicht oder in der haftklebrigen Schicht ein Flammschutzmittel enthält. Dafür kommen nur halogenfreie Materialien in Frage, das sind beispielsweise Füllstoffe wie Polyphosphate, Carbonate und Hydroxide des Aluminiums oder des Magnesiums, Borate, Stannate, Flammschutzmittel auf Stickstoffbasis wie Melamincyanurat, Dicyandiamid, roter Phosphor oder sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel die Klasse der HA(L)S.

Weitere bei Folien übliche Additive wie Füllstoffe, Pigmente, Alterungsschutzmittel, Nukleierungsmittel, Impactmodifier oder Gleitmittel und andere können zur Herstellung verwendet werden. Diese Additive werden zum Beispiel im "Kunststoff Taschenbuch" Hanser Verlag, Hrsg. H. Saechtling, 28. Ausgabe oder "Plastic Additives Handbook", Hanser-Verlag, Hrsg. H. Zweifel, 5. Auflage beschrieben. In den folgenden Ausführungen wird zur Vermeidung von schwer verständlichen chemischen Namen die jeweilige CAS-Reg.Nr. verwendet.

Die vorliegende Erfindung hat hauptsächlich die Abwesenheit von Halogenen und flüchtigen Weichmachern zum Ziel. Wie ausgeführt steigen die thermischen Anforderungen, so dass zusätzlich eine erhöhte Beständigkeit gegenüber konventionellen PVC-Wickelbändern oder den in Erprobung befindlichen PVC-freien Wickelbändern erreicht werden soll. Daher wird die vorliegende Erfindung diesbezüglich im folgenden ausführlich beschrieben.

Das erfindungsgemäße Wickelband weist eine Wärmestabilität von mindestens 85 °C vorzugsweise 105 °C nach 3000 Stunden auf, das heißt, dass nach dieser Lagerung noch eine Bruchdehnung von mindestens 100 % vorhanden ist. In einer hervorragenden Ausgestaltung unter Verwendung der weiter unten beschriebenen Antioxidantien sowie hinreichend hochschmelzenden Coextrusionsschichten oder Vermetzung können 125 °C nach 3000 Stunden ohne Versprödung oder Schmelzen erreicht werden. Klassische

10

15

20

25

30

35

15

PVC-Wickelfolien auf DOP-Basis weisen eine Wärmestabilität von 85 °C (Passagierraum) auf, Hochleistungsprodukte auf der Basis von Polymerweichmachern erreichen 105 °C (Motorraum).

Darüber hinaus muss das Wickelband mit einer Kabelummantelung auf Polyolefinbasis verträglich sein, das heißt, nach Lagerung des Verbundes Kabel/Wickelband darf weder eine Versprödung des Wickelbandes noch der Kabelisolierung auftreten. Durch die Auswahl eines oder mehrerer passender Antioxidantien können eine Verträglichkeit bei 105 °C vorzugsweise bei 125 °C (2000 Stunden, insbesondere 3000 Stunden erreicht werden. Entscheidend ist jedoch die Alterungsstabilisierung zur Erreichung der oxidativen Beständigkeit, was insbesondere durch sekundäre Antioxidantien wie Thioestern oder Phosphiten erreicht werden kann.

Eine Verträglichkeit zwischen Wickelband und den übrigen Kabelbaumkomponenten wie Steckern und Rillrohren ist ebenfalls wünschenswert und gleichfalls durch Anpassung der Rezepturen, insbesondere bezüglich der verwendeten Additive, zu erreichen. Als Negativbeispiel sei die Kombination eines ungeeigneten Polyolefinwickelbandes mit einem kupferstabilisierten Polyamidrillrohr aufgeführt, in diesem Fall sind sowohl das Rillrohr als auch das Wickelband vor dem Erreichen von 3000 Stunden 105 °C versprödet.

Zur Erreichung einer hohen Alterungsstabilität und Verträglichkeit mit den übrigen Kabelbaumkomponenten fällt der Verwendung der richtigen Alterungsschutzmittel eine besondere Rolle zu. Dabei ist auch die Gesamtmenge an Stabilisator zu berücksichtigen, da bei den bisherigen Versuchen zur Herstellung solcher Wickelbänder keine oder nur weniger als 0,3 phr Alterungsschutzmittel verwendet wurden, wie es auch bei Herstellung sonstiger Folien üblich ist. Die erfindungsgemäßen Wickelbänder enthalten in der bevorzugten Ausführungsform mehr als 0,3 und insbesondere mehr als 1 phr Antioxidant (worin ein optional verwendeter Metalldesaktivator nicht eingerechnet ist). In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an sekundärem Antioxidant bei mehr als 0,3 phr. Stabilisatoren für PVC-Produkte lassen sich nicht auf Polyolefine übertragen. Sekundäre Antioxidantien bauen Peroxide ab und werden daher zum Beispiel bei Dienelastomeren als Teil von Alterungsschutzpaketen verwendet. Überraschend wurde gefunden, dass eine Kombination von primären Antioxidantien (zum Beispiel sterisch gehinderten Phenolen oder C-Radikalfängern wie CAS 181314-48-7) und sekundären

Antioxidantien (zum Beispiel Schwefelverbindungen, Phosphiten oder sterisch gehinderten Aminen), wobei die beiden Funktionen auch in einem Molekül vereinigt sein können, die Aufgabe auch bei dienfreien Polyolefinen wie Polypropylen löst. Vor allem wird die Kombination von primärem Antioxidant, vorzugsweise sterisch gehinderten Phenolen mit einem Molekulargewicht von mehr als 500 g/mol (vor allem > 700 g/mol), mit einem phosphitischen sekundären Antioxidant (vor allem mit einem Molekulargewicht > 600 g/mol) bevorzugt. Phosphite oder eine Kombination aus primären und mehreren sekundären Alterungsschutzmitteln werden bei Wickelbändern aus Polyolefinen bisher nicht eingesetzt. Insbesondere ist die Kombination aus einem wenig flüchtigen primären phenolischen Antioxidant und jeweils einem sekundären Antioxidant aus der Klasse der Schwefelverbindungen (bevorzugt mit einem Molekulargewicht von mehr als 400 g/mol, insbesondere > 500 g/mol) und aus der Klasse der Phosphite geeignet, wobei die phenolische, die schwefelhaltigen und die phosphitische Funktionen nicht in drei verschiedenen Molekülen vorliegen müssen, sondern auch mehr als eine Funktion in einem Molekül vereinigt sein kann.

#### Beispiele:

5

10

15

- Phenolische Funktion:
  - CAS 6683-19-8, 2082-79-3, 1709-70-2, 36443-68-2, 1709-70-2, 34137-09-2, 27676-62-6, 40601-76-1, 31851-03-3, 991-84-4
  - Schwefelhaltige Funktion:
- 25 CAS 693-36-7, 123-28-4, 16545-54-3, 2500-88-1
  - Phosphitische Funktion:

CAS 31570-04-4, 26741-53-7, 80693-00-1, 140221-14-3, 119345-01-6, 3806-34-6, 80410-33-9, 14650-60-8, 161717-32-4

- 30
- CAS 41484-35-9, 90-66-4, 110553-27-0, 96-96-5, 41484
- Phenolische und aminische Funktion:
- 35 CAS 991-84-4, 633843-89-0

• Aminische Funktion:

CAS 52829-07-9, 411556-26-7, 129757-67-1, 71878-19-8, 65447-77-0

5

10

15

20

25

30

35

Die Kombination von CAS 6683-19-8 (zum Beispiel Irganox 1010) Thiopropionsäureester CAS 693-36-7 (Irganox PS 802) oder 123-28-4 (Irganox PS 800) und mit CAS 31570-04-4 (Irgafos .168) ist besonders bevorzugt. Bevorzugt ist des weiteren eine Kombination, bei welcher der Anteil an sekundärem Antioxidant den des primären übersteigt. Zusätzlich können noch Metalldesaktivatoren zur Komplexierung von Schwermetallspuren, welche die Alterung katalytisch beschleunigen können, zugefügt werden. Beispiele für geeignete Metallfänger sind CAS 32687-78-8, 70331-94-1, 6629-10-3. Ethylendiamintetraessigsäure, N,N'-di-salicyliden-1,2-diaminopropan oder Handelprodukte wie 3-(N-salicylol)-amino-1,2,4-triazol (Palmarole ADK STAB CDA-1), N,N'-bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyl]hydrazid (Palmarole MDA.P.10) 2,2'-oxamido-bis-[ethyl-3-(tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] oder (Palmarole MDA.P.11.).

Die Auswahl der genannten Alterungsschutzmittel hat besondere Bedeutung für das erfindungsgemäße Wickelband, da mit phenolischen Antioxidantien allein oder selbst in Kombination mit schwefelhaltigen Costabilisatoren in der Regel keine praxisgerechten Produkte erreicht werden können. Bei der Kalanderverarbeitung, bei der auf den Walzen ein relativ lang andauernder Zutritt von Luftsauerstoff unvermeidlich ist, stellt sich die Mitverwendung von Phosphitstabilisatoren als praktisch unumgänglich für eine ausreichende Wärmealterungsstabilität des Produktes heraus. Selbst bei Extrusionsverarbeitung macht sich der Zusatz von Phosphiten bei der Alterungsprüfung des Produktes noch positiv bemerkbar. Für den Phosphitstabilisator wird eine Menge von mindestens 0,1 phr, vorzugsweise mindestens 0,3 phr bevorzugt. Insbesondere bei der Verwendung von Füllstoffen können sich durch wanderungsfähige Metallverunreinigungen wie Eisen, Mangan, Chrom oder Kupfer Alterungsprobleme ergeben, die nur durch oben genannte Erkenntnisse der richtigen Kombination und Menge an Alterungsschutzmitteln sowie zusätzlich einem Metalldesaktivator vermieden werden.

Das erfindungsgemäße Wickelband ist vorzugsweise pigmentiert, insbesondere schwarz. Die Einfärbung kann in der Folienschicht bzw. einer der Folienschichten, in der Klebstoff-

10

15

20

25

30

35

oder einer sonstigen Schicht vorgenommen werden. Die Verwendung von organischen Pigmenten oder Farbstoffen in dem Wickelband ist möglich, bevorzugt ist die Verwendung von Ruß. Der Anteil Ruß liegt vorzugsweise bei mindestens 5 phr. Als Ruß können alle Typen wie zum Beispiel Gasruß, Acetylenruß, Furnaceruß und Flammruß verwendet werden, wobei Flammruß bevorzugt wird, auch wenn zur Einfärbung von Folien Furnaceruße üblich sind. Für eine optimalen Alterung werden Rußtypen mit einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 bevorzugt.

Das Wickelband wird einseitig mit einer Haftklebstoffbeschichtung versehen. Die Menge der Klebstoffschicht beträgt jeweils 10 bis 40 g/m², vorzugsweise 18 bis 28 g/m² (gemeint ist die Menge nach einer eventuellen notwendigen Entfernung von Wasser oder Lösungsmittel; die Zahlenwerte entsprechen auch in etwa der Dicke in µm). In einem Fall mit Klebstoffbeschichtung beziehen sich die hier gemachten Angaben zur Dicke und zu dickenabhängigen mechanischen Eigenschaften ausschließlich auf copolymerhaltigen Schicht des Wickelbandes ohne Berücksichtung der Klebstoffschicht oder weiteren Schichten, die in Zusammenhang mit Klebstoffschichten vorteilhaft sind. Die Beschichtung muss nicht vollflächig, sondern kann auch teilflächig ausgeführt sein. Als Beispiel sei ein Wickelband mit je einem haftklebenden Streifen an den Seitenkanten genannt. Diese kann zu etwa rechteckigen Blättern abgeschnitten werden, welche mit dem einem Klebstoffstreifen auf dem Kabelbündel aufgeklebt und dann so weit gewickelt werden, bis der andere Klebstoffstreifen auf der Wickelbandrückseite verklebt werden kann. Eine solche schlauchartige Umhüllung, ähnlich einer Sleeve-Verpackung, weist den Vorteil auf, dass die Biegsamkeit des Kabelbaumes durch die Umwicklung praktisch nicht verringert wird.

Als Klebstoff kommen alle gängigen Typen in Frage, vor allem auf Basis von Kautschuk. Solche Kautschuke können zum Beispiel Homo- oder Copolymere des Isobutylens, des 1-Butens, des Vinylacetats, des Ethylens, von Acrylsäureestern, des Butadiens oder des Isoprens sein. Besonders geeignet sind Rezepturen auf Basis von Polymeren basierend auf Acrylsäureestern, Vinylacetat oder Isopren.

Zur Optimierung der Eigenschaften kann die zum Einsatz kommende Selbstklebemasse mit einem oder mehreren Additiven wie Klebrigmachern (Harzen), Weichmachern, Füllstoffen, Flammschutzmitteln, Pigmenten, UV-Absorbern, Lichtschutz-, Flamm-,

Alterungsschutzmitteln, Photoinitiatoren, Vernetzungsmitteln oder Vernetzungspromotoren abgemischt sein. Klebrigmacher sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze Beispiel Polymere auf Basis ungesättigter C5- oder Terpenphenolharze, Polyterpenharze auf Basis von Rohstoffen wie zum Beispiel  $\alpha$ - oder ß-Pinen, aromatische Harze wie Cumaron-Inden-Harze oder Harze auf Basis Styrol oder α-Methylstyrol. wie Kolophonium und seine Folgeprodukte. zum Beispiel disproportioniertes, dimerisiertes oder verestertes Kolophonium, zum Beispiel Umsetzungsprodukte mit Glycol, Glycerin oder Pentaerythrit, um nur einige zu nennen, sowie weitere Harze wie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Seiten 525 bis 555 (4. Aufl.), Weinheim aufgeführt. Bevorzugt werden Harze ohne leicht oxidierbare Doppelbindungen wie Terpenphenolharze, aromatische Harze und besonders bevorzugt Harze, die durch Hydrierung hergestellt sind wie zum Beispiel hydrierte Aromatenharze, hydrierte Polycyclopentadienharze, hydrierte Kolophoniumderivate oder hydrierte Polyterpenharze.

15

20

10

5

Geeignete Füllstoffe und Pigmente beinhalten beispielsweise Ruß, Titandioxid, Calcium-carbonat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, Silicate oder Kieselsäure. Geeignete beimischbare Weichmacher sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Mineralöle, Di- oder Poly-Ester der Phthalsäure, Trimellitsäure oder Adipinsäure, flüssige Kautschuke (zum Beispiel niedermolekulare Nitril- oder Polyisoprenkautschuke), flüssige Polymerisate aus Buten und/oder Isobuten, Acrylsäureester, Polyvinylether, Flüssig- und Weichharze auf Basis der Rohstoffe von Klebharzen, Wollwachs und andere Wachse oder flüssige Silikone, wobei flüchtige Weichmacher vermieden werden sollten. Vernetzungsmittel sind beispielsweise Isocyanate, Phenolharze oder halogenierte Phenolharze, Melamin- und Formaldehydharze. Geeignete Vernetzungspromotoren sind zum Beispiel Maleinimide, Allylester wie Triallylcyanurat, mehrfunktionelle Ester der Acryl- und Methacryläure. Alterungsschutzmittel sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole, die zum Beispiel unter dem Handelsnamen Irganox™ bekannt sind.

30

35

25

Als Flammschutzmittel kommen nur halogenfreie Materialien in Frage, beinhaltend beispielsweise Füllstoffe wie Polyphosphate, Carbonate und Hydroxide des Aluminiums oder des Magnesiums, Borate, Stannate, Flammschutzmittel auf Stickstoffbasis wie Melamincyanurat, Dicyandiamid, roter Phosphor oder sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel die Klasse der HA(L)S.

15

20

25

30

35

Eine Vernetzung ist vorteilhaft, da die Scherfestigkeit (zum Beispiel ausgedrückt als Holding Power) erhöht wird und sich damit die Neigung zu Deformationen der Rollen bei Lagerung (Teleskopieren oder Bildung von Hohlstellen, auch Gaps genannt) verringert. Auch das Ausquetschen der Haftklebemasse wird verringert. Dies drückt sich in klebfreien Seitenkanten der Rollen und klebfreien Kanten bei dem spiralig um das Kabel geführte Wickelband aus. Die Holding Power liegt vorzugsweise oberhalb von 150 min.

Die Klebkraft auf Stahl sollte im Bereich von 1,5 bis 3 N/cm und auf der Rückseite des Wickelbandes im Bereich von 1,0 bis 2,5 N/cm liegen.

Zusammenfassend weist die bevorzugte Ausführungsform einseitig eine lösungsmittelfreie Selbstklebemasse auf, welche durch Coextrusion, Schmelz- oder Dispersionsbeschichtung erhalten wurde. Dispersionsklebstoffe sind bevorzugt insbesondere solche auf Polyacrylat-Basis.

Vorteilhaft ist die Verwendung einer Primerschicht zwischen Wickelband und Klebmasse zur Verbesserung der Haftung der Klebmasse auf dem Wickelband und somit der Vermeidung der Übertragung von Klebstoff auf die Folienrückseite während des Abwickelns der Rollen.

Als Primer sind die bekannten Dispersion- und Lösungsmittelsysteme verwendbar, zum Beispiel auf Basis von isopren- oder butadienhaltigen Kautschuken und/oder Cyclokautschuken. Isocyanate oder Epoxyharze als Additive verbessern die Haftung und erhöhen zum Teil auch die Scherfestigkeit des Haftklebstoffes. Physikalische Oberflächenbehandlungen wie Beflammung, Corona oder Plasma oder Coextrusionsschichten sind ebenfalls geeignet, die Haftung zu verbessern. Besonders bevorzugt ist die Nutzung vorgenannter Verfahren bei Verwendung lösungsmittelfreier Klebstoffschichten, insbesondere solche auf Acrylatbasis.

Eine Beschichtung der Rückseite kann durch bekannte Releasemittel (gegebenenfalls mit weiteren Polymeren abgemischt) erfolgen. Beispiele sind Stearyl-Verbindungen (zum Beispiel Polyvinylstearylcarbamat, Stearylverbindungen von Übergangsmetallen wie Cr

10

15

20

25

30

35

oder Zr, Harnstoffe aus Polyethylenimin und Stearylisocyanat, Polysiloxane (zum Beispiel als Copolymer mit Polyurethanen oder als Propfcopolymer auf Polyolefin), thermoplastische Fluorpolymere. Der Begriff Stearyl steht als Synonym für alle geraden oder verzweigten Alkyle oder Alkenyle mit einer C-Zahl von mindestens 10, wie zum Beispiel Octadecyl.

Beschreibungen der üblichen Klebmassen sowie Rückseitenbeschichtungen und Primern finden sich zum Beispiel in "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", D. Satas, (3. Auflage). Die genannten Rückseiten-Primer- und Klebebeschichtungen sind in einer Ausführungsform durch Coextrusion möglich.

Die Ausführung der Folienrückseite kann aber auch zur Erhöhung der Haftung der Klebmasse auf der Wickelbandrückseite (zum Beispiel zur Steuerung der Abrollkraft) dienen. Bei polaren Klebstoffen wie zum Beispiel auf Basis von Acrylatpolymeren ist die Rückseitenhaftung auf einer Folie auf Basis von olefinhaltigen Polymeren oft nicht ausreichend. Zur Erhöhung der Abrollkraft wird eine Ausführungsform beansprucht, bei der polare Rückseitenoberflächen durch Coronabehandlung, Flammvorbehandlung oder Beschichtung/Coextrusion mit polaren Rohstoffen erzielt werden.

Alternativ wird ein Wickelband beansprucht, bei welchem die Stangenware vor dem Schneiden getempert (in der Wärme gelagert) wurde. Beide Verfahren können auch in Kombination angewandt werden. Das erfindungsgemäße Wickelband weist bevorzugt eine Abrollkraft von 1,2 bis 6,0 N/cm, besonders bevorzugt von 1,6 bis 4,0 N/cm und insbesondere bevorzugt von 1,8 bis 2,5 N/cm bei 300 mm/min Abrollgeschwindigkeit auf. Das Tempern ist bei PVC-Wickelbändern bekannt, jedoch aus einem anderen Grund. Weich-PVC-Folien besitzen im Gegensatz zu teilkristallinen Polyolefincopolymerfolien einen breiten Erweichungsbereich und, da die Klebmasse durch den ausgewanderten Weichmacher wenig scherfest ist, neigen PVC-Wickelbänder zum Teleskopieren. Diese unvorteilhafte Rollendeformation, bei welcher der Kern aus den Rollen seitlich herausgedrückt wird, kann verhindert werden, wenn das Material vor dem Schneiden längere Zeit gelagert wird oder kurze Zeit einer Temperung (befristete Lagerung in der Wärme) unterworfen wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich jedoch um einer Temperung zur Erhöhung der Abrollkraft von Material mit olefinhaltiger Folienrückseite und polarer Klebmasse, wie Polyacrylat oder EVA, da diese Klebmasse auf olefinhaltigem Material, im Vergleich zu PVC, eine extrem geringe Rückseitenhaftung

10

15

20

25

30

35

aufweist. Eine Erhöhung der Abrollkraft durch Temperung oder physikalische Oberflächenbehandlung ist bei Weich-PVC-Wickelbändern nicht notwendig, da die üblicherweise eingesetzten Klebmassen eine hinreichend hohe Haftung auf der polaren PVC-Oberfläche besitzen. Bei Polyolefinwickelbändern ist die Bedeutung der Rückseitenhaftung besonders ausgeprägt, da aufgrund der höheren Kraft bei 1 % Dehnung (bedingt das Fehlen des Weichmachers) im Vergleich zu PVC-Folien eine deutlich höhere Rückseitenhaftung beziehungsweise Abrollkraft notwendig ist, um eine hinreichende Dehnung beim Abrollen für die Applikation bereitzustellen. Die bevorzugte Ausführungsform des Wickelbandes wird daher durch Temperung oder physikalische Oberflächenbehandlung hergestellt, um eine herausragende Abrollkraft und Dehnung während der Abrollung zu erreichen, wobei die Abrollkraft bei 300 mm/min vorzugsweise um mindesten 50 % höher liegt als ohne eine solche Maßnahme.

Das erfindungsgemäße Wickelband wird für den Fall einer Klebstoffbeschichtung vorzugsweise vorher mindestens 3 Tage, besonders bevorzugt mindestens 7 Tage vor der Beschichtung gelagert, um eine Nachkristallisation zu erreichen, damit die Rollen keine Neigung zum Teleskopieren erhalten (wahrscheinlich weil die Folie beim Kristallisieren schrumpft). Vorzugsweise wird die Folie an der Beschichtungsanlage über geheizte Walzen zur Egalisierung (Verbesserung der Planlage) geführt, was für PVC-Wickelbänder nicht üblich ist.

Folien aus polyolefinhaligem Material lassen sich üblicherweise nicht von Hand ein- oder abreißen. Sie lassen sich als teilkristalline Werkstoffe leicht verstrecken und weisen daher eine hohe Bruchdehnung auf, in der Regel liegt diese erheblich über 500 %.

Beim Versuch, solche Folien zu reißen, tritt anstelle eines sauberen Risses eine Verdehnung der Folie ein. Selbst hohe Kräfte können nicht unbedingt die typisch hohen Bruchkräfte überwinden. Selbst wenn das Einreißen gelingt, wird kein gut aussehender und verklebbarer Abriss erzeugt, da an beiden Enden der getrennten Folie ein dünnes schmales Schwänzchen entsteht. Dieses Problem lässt sich auch durch Additivierung nicht beheben, auch wenn Füllstoffe in hohen Mengen die Bruchdehnung reduzieren. Verstreckt man Polyolefinfolien biaxial, wird die Bruchdehnung um mehr als 50 % reduziert, was die Reißbarkeit begünstigt. Der Versuch, dieses Verfahren auf weiche Wickelbänder zu übertragen, scheitert jedoch, da der 1 %-Kraftwert erheblich zunimmt und die Kraft-Dehnungs-Kurve erheblich steiler wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Flexibilität und Anschmiegsamkeit des Wickelbandes drastisch verschlechtert. Das

erfindungsgemäße Wickelband weist jedoch ein sehr gutes Verhalten beim Abreißen in Längsrichtung oder Einreißen in Querrichtung auf. Zusätzlich kann das Reißverhalten durch das Schneidverfahren beim Konfektionieren der Rollen optimiert werden. Bei Herstellung der Wickelbandrollen können raue Schnittkanten erzeugt werden, die bei mikroskopischer Betrachtung Risse in der Folie ausbilden, die dann offenbar ein Weiterreißen begünstigen. Dies ist insbesondere durch die Anwendung eines Quetschschnitts mit stumpfen oder definiert gezackten rotierenden Messern auf Ballenware (Jumbos, Rollen in großer Länge) oder durch einen Abstechschnitt mit feststehenden Klingen oder rotierenden Messern von Stangenware (Rollen in Produktionsbreite und verkaufsüblicher Länge) möglich. Die Bruchdehnung kann durch einen geeigneten Schliff der Klingen und Messer eingestellt werden. Bevorzugt ist die Ausführung der Herstellung von Stangenware mit Abstechschnitt mit feststehenden Klingen. Durch starkes Abkühlen der Stangen vor dem Schneiden kann die Rissbildung beim Schneidprozess noch verbessert werden. In der bevorzugten Ausführungsform ist die Bruchdehnung des speziell geschnittenen Wickelbandes um mindestens 30 % niedriger als beim Schnitt mit scharfen Klingen. In der besonders bevorzugten Ausführungsform des Wickelbandes, deren Seitenkanten beim Schneiden definiert beschädigt werden, liegt die Bruchdehnung zwischen 200 und 400 %.

20

25

30

35

5

10

15

Die Stangenware kann zur Erhöhung der Abrollkraft zuvor einer Wärmelagerung unterzogen werden. Das Schneiden von konventionellen Wickelbändern mit Gewebe-, Vlies- und Folienträger (zum Beispiel PVC) erfolgt durch Scherenschnitt (zwischen zwei rotierenden Messern), Abstechschnitt (feststehende oder rotierender Messer werden in eine rotierende Stange des Produktes gedrückt), Klingenschnitt (die Bahn wird bei Durchlauf durch scharfe Klingen geteilt) oder Quetschschnitt (zwischen einem rotierenden Messer und einer Walze).

Das Schneiden bei Wickelbändern aus PVC hat nur zum Ziel, aus Jumbos oder Stangen verkaufsfertige Rollen zu produzieren, jedoch nicht raue Schnittkanten zur leichteren Handeinreißbarkeit zu erzeugen. Bei Wickelbändern aus PVC ist der Abstechschnitt durchaus üblich, da das Verfahren bei weichen Folien wirtschaftlich ist. Die Handeinreißbarkeit ist aber bei PVC schon vom Material sehr gut, da PVC im Gegensatz zu olefinhaltigen Polymeren amorph ist und daher beim Reißen nicht verstreckt, sondern nur etwas gedehnt wird. Damit die PVC-Folien nicht zu leicht reißen, muss auf

hinreichende Gelierung bei der Folienherstellung geachtet werden, was einer optimalen Produktionsgeschwindigkeit entgegensteht. Vielfach wird deshalb anstelle von Standard-PVC mit einem K-Wert von 63 bis 65 Material mit einem höheren Molekulargewicht eingesetzt, was K-Werten von 70 und mehr entspricht. Der Abstechschnitt hat also bei den erfindungsgemäßen Wickelbändern aus Copolymer einen anderen Grund als bei solchen aus PVC.

Sodann umfasst der Erfindungsgedanke auch ein leicht reißbares halogenfreies Wickelband bestehend aus einer Folie aus einem Copolymer aus

- 10 (a) α-Olefin der Formel R-CH=CH<sub>2</sub>, wobei R Wasserstoff oder ein Alkylradikal mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und
  - (b) eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure aus 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie
  - (c) optional ein weiteres monoethylenisch ungesättigtes Monomer,

wobei die Carbonsäuregruppen des Copolymers zu 10 bis 90 % durch Neutralisation mit Metallverbindungen ionisiert sind.

Bei Verwendung des Wickelbandes wird dies vorzugsweise am Wickelende mit einem Klebeband fixiert.

20

25

30

35

5

Das erfindungsgemäße Wickelband ist ausgezeichnet zum Umwickeln langgestrecktem Gut wie Feldspulen oder Kabelsätzen in Fahrzeugen geeignet. Das erfindungsgemäße Wickelband ist ebenfalls für andere Anwendungen geeignet wie zum Beispiel für Lüftungsrohre im Klimabau, da die hohe Flexibilität eine gute Anschmiegsamkeit an Nieten. Sicken und Falzen sichert. Den heutigen arbeitshygienischen und ökologischen Anforderungen wird Rechnung getragen, indem auf den Einsatz halogenhaltiger Rohstoffen verzichtet wird, dies gilt auch für flüchtige Weichmacher, es sei denn die Mengen sind so gering, dass der Fogging-Wert in der Regel 90 % nicht unterschreitet. Die Halogenfreiheit ist für die thermische Verwertung von Abfällen, die solche Wickelbänder enthalten, von außerordentlicher Bedeutung (zum Müllverbrennung der Kunststofffraktion vom Fahrzeugrecycling). erfindungsgemäße Produkt ist halogenfrei in dem Sinne, dass der Halogenhalt der Rohstoffe so niedrig ist, dass er für die Flammwidrigkeit keine Rolle spielt. Halogene in Spurenmengen, wie sie durch Verunreinigungen oder als Rückstände von Katalysatoren (zum Beispiel aus der Polymerisation der eingesetzten Polymere) auftreten könnten,

bleiben unberücksichtigt. Der Verzicht auf Halogene zieht die Eigenschaft der leichten Brennbarkeit nach sich, was den Sicherheitserfordernissen in elektrischen Anwendungen wie Haushaltsgeräten oder Fahrzeugen nicht entspricht. Das Problem mangelnder Flexibilität bei der Verwendung üblicher PVC-Ersatzmaterialien wie Polypropylen, Polyester, Polystyrol, Polyamid oder Polyimid für das Wickelband wird in der zugrundeliegenden Erfindung nicht durch flüchtige Weichmacher gelöst, sondern durch den Einsatz eines weichen speziellen Copolymers, welches trotz seiner Weichheit und Flexibilität eine gute Reißbarkeit ermöglichst, insbesondere bei Anwendung der geschilderten optimalen Prozessbedingungen. Die Flexibilität ist von herausragender Bedeutung, da bei Anwendung auf Drähten und Kabeln nicht nur spiralig gewickelt sondern an Verzweigungsstellen, Steckern oder Befestigungsclipsen auch faltenfrei kurvenflexibel gewickelt werden muss. Darüber hinaus ist erwünscht, dass das Wickelband den Kabelstrang elastisch zusammenzieht. Dieses Verhalten ist auch zur Abdichtung der Lüftungsrohre notwendig. Diese mechanischen Eigenschaften können von einem flexiblen Wickelband basierend auf dem erfindungsgemäßen Copolymer erreicht werden

#### Prüfmethoden

20

. 25

30

35

5

10

15

Die Messungen werden bei einem Prüfklima von 23  $\pm$  1 °C und 50  $\pm$  5 % rel. Luftfeuchte durchgeführt.

Die Dichte der Polymeren wird nach ISO 1183, der Biegemodul nach ISO 178 ermittelt und in g/cm³ beziehungsweise MPa ausgedrückt. Der Biegemodul nach ASTM D790 beruht auf anderen Abmessungen der Probekörper, ist aber im Ergebnis als Zahl vergleichbar. Der Schmelzindex wird nach ISO 1133 geprüft und in g/10 min ausgedrückt. Die Prüfbedingungen sind wie marktüblich 230 °C und 2,16 kg für Polymere mit kristallinem Polypropylen und 190 °C und 2,16 kg für Polymere mit kristallinem Polyethylen. Der Kristallitschmelzpunkt (T<sub>cr</sub>) wird mit DSC nach MTM 15902 (Basell-Methode) beziehungsweise ISO 3146 ermittelt.

Das Zugdehnungsverhalten des Wickelbandes wird an Prüflingen vom Typ 2 (rechteckige 150 mm lange und nach Möglichkeit 15 mm breite Prüfstreifen) nach DIN EN ISO 527-3/2/300 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min, einer Einspannlänge von 100

10

20

30

mm und einer Vorkraft von 0,3 N/cm ermittelt. Im Fall von Mustern mit rauen Schnittkanten sind die Kanten mit einer scharfen Klinge vor dem Zugversuch zu besäumen. Für die Bestimmung der Kraft oder Spannung bei 1 %-Dehnung wird hiervon abweichend mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min und einer Vorkraftseinstellung von 0,5 N/cm an einer Zugprüfmaschine Modell Z 010 (Hersteller Zwick) gemessen. Die Prüfmaschine ist angegeben, weil der 1 %-Wert etwas von dem Auswertungsprogramm beeinflusst werden kann. Das Zugdehnungsverhalten wird, wenn nicht anders angegeben, in Maschinenrichtung (MD, Laufrichtung) geprüft. Die Kraft wird in und die Spannung in N/Streifenquerschnitt ausgedrückt, N/Streifenbreite Bruchdehnung %. in Die Prüfergebnisse, insbesondere die Bruchdehnung (Reißdehnung), sind durch eine hinreichende Zahl von Messungen statistisch abzusichern.

Die Klebkräfte werden bei einem Abzugswinkel von 180° nach AFERA 4001 an (nach Möglichkeit) 15 mm breiten Teststreifen bestimmt. Hierbei werden Stahlplatten nach AFERA-Norm als Prüfuntergrund verwendet soweit kein anderer Haftgrund genannt ist.

Die Dicke der Folienschicht des Wickelbandes wird nach DIN 53370 bestimmt (die Haftklebstoffschicht wird nicht berücksichtiat).

Die Holding Power wird nach der PSTC 107 (10/2001) bestimmt, wobei das Gewicht 20 N beträgt und die Maße der Verklebungsfläche 20 mm in der Höhe und 13 mm in der Breite beträgt.

25 Die Abrollkraft wird bei 300 mm/min nach DIN EN 1944 gemessen.

Die Handeinreißbarkeit lässt sich schwer in Zahlen ausdrücken, auch wenn Bruchkraft, Bruchdehnung und Schlagzugzähigkeit (alles längs gemessen) von wesentlichem Einfluss sind. Die Folie wird sowohl quer zwischen zwei Paaren aus Daumen und Zeigefingerspitzen durchgerissen als auch nach Beendigung eines Wickelvorgangs in Längsrichtung ruckartig abgerissen.

## Bewertung:

+++ = sehr leicht.

35 ++ = gut

+ = noch verarbeitbar.

- = schwer verarbeitbar,

-- = nur mit hohem Kraftaufwand abreißbar, die Enden sind unsauber,

--- = nicht verarbeitbar

5

15

20

25

30

35

Die Prüfung der Reißfestigkeit nach Elmendorf erfolgt nach ASTM D1922. Als Kriterium eines sauber quer verlaufenden Risses wird das Verhältnis der Reißfestigkeit in Querrichtung zu der in Längsrichtung herangezogen.

Die Wärmestabilität wird in Anlehnung an ISO/DIN 6722 bestimmt. Der Ofen wird nach ASTM D 2436-1985 mit 175 Luftwechseln pro Stunde betrieben. Die Prüfzeit beträgt 3000 Stunden. Als Prüftemperatur wird 105 °C (ähnlich Klasse B jedoch abweichend 105 °C statt 100 °C) gewählt.

Bei der Verträglichkeitsprüfung wird die Wärmelagerung auf handelsüblich Leitern (Kabeln) mit Polyolefinisolierung (Polypropylen oder strahlenvernetztes Polyethylen) für Kraftfahrzeuge durchgeführt. Hierfür werden Probekörper aus Leitern von 3 bis 6 mm² Querschnitt, 350 mm Länge und 10 mm Gesamtdurchmesser durch Umwicklung mit Wickelband mit 50 %iger Überlappung hergestellt. Nach der 3000 Stunden-Alterung der Probekörper im Umluftofen (Bedingungen wie bei der Prüfung der Wärmestabilität) werden die Proben bei 23 °C konditioniert und nach ISO/DIN 6722 von Hand um einen Dom gewickelt. Der Wickeldorn einen Durchmesser von 5 mm, das Gewicht hat eine Masse von 5 kg und die Wickelgeschwindigkeit beträgt 1 Umdrehung pro Sekunde. Die Muster werden anschließend visuell auf Fehler in dem Wickelband und in der Drahtisolierung unter der Wickelband untersucht. Der Test ist nicht bestanden, wenn Risse in der Drahtisolierung erkennbar sind, insbesondere wenn diese schon vor dem Biegen auf dem Wickeldorn erkennbar sind. Wenn das Wickelband Risse aufweist oder im Ofen geschmolzen ist, gilt der Test ebenfalls als nicht bestanden. Bei der 125 °C-Prüfung wurden teilweise auch Muster zu anderen Zeitpunkten geprüft. Als Prüfzeit gelten 3000 Stunden soweit nicht im Einzelfall ausdrücklich anders beschrieben.

Beim Kältetest wird der oben beschriebene Probekörper in Anlehnung an ISO/DIN 6722 4 Stunden auf –40 °C abgekühlt und die Probe von Hand auf einen Dorn von 5 mm Durchmesser gewickelt. Die Muster werden visuell auf Fehler (Risse) im Klebeband geprüft.

Die Durchschlagspannung wird nach ASTM D 1000 gemessen. Als Zahl wird der höchste Wert genommen, dem das Muster bei dieser Spannung eine Minute standhält. Diese Zahl wird auf eine Probendicke von 100 µm umgerechnet.

5

#### Beispiel:

Eine Probe von 200  $\mu m$  Dicke hält nach einer Minute eine maximale Spannung von 6 kV stand, die berechnete Durchschlagspannung beträgt 3 kV/100  $\mu m$ .

10 Der Fogging-Wert wird nach DIN 75201 A ermittelt.

Das Brandverhalten wird nach einer Methode eines Autoherstellers geprüft. Hierzu werden die Prüfdrähte mit ca. 0,5 mm Leitungsquerschnitt und Polyolefinisolierung durch Umwicklung mit dem zu prüfenden Wickelband zu einem 30 cm langen Kabelbaum von 10 mm Durchmesser verarbeitet. Die Überlappung des Wickelbandes beträgt 50 %. Der Kabelbaum wird waagerecht fixiert und mit einer 130 mm langen Gasflamme mit einer 35 mm langem inneren Flamme 30 Sekunden zur Entzündung erhitzt. Dabei wird die Spitze der desoxidierenen Flamme von unten auf die Mitte der Probe gerichtet. Die Prüfung ist bestanden, wenn der Kabelbaum in dem zugluftfreien Raum von selbst verlischt.

20

15

Der Weißbruch wird visuell an einer 100 mm langen Probe bestimmt, welche auf einer Zugprüfmaschine mit 300 mm/min auf 200 % der Ursprungslänge gedehnt wurde.

25 Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Umfang zu beschränken.

#### Inhalt:

- Beschreibung der Beispiele
- Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Beispiele
- Beschreibung der Vergleichsbeispiele
  - Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Vergleichsbeispiele

Zur Herstellung des Trägerfilmes wurde ein Ethylencopolymer mit Na-Ionen (Surlin 1601-2, DuPont) als Flachfolie (= Cast-Verfahren) mit einer Düsentemperatur von 200 °C extrudiert.

Die erhaltene Folie wird einseitig coronabehandelt und anschließend auf dieser Seite die Klebmasse Rikidyne BDF 505 (unter Zugabe von 1 Gew.-% Desmodur Z 4470 MPA/X auf 100 Gewichtsteile Klebemasse auf Trockengehalt berechnet) mit 23 g/m² aufgetragen. Der Haftklebstoff wird im Wärmekanal getrocknet und dabei chemisch vernetzt und anschließend am Ende des Trockners zu Stangen mit 25 m Lauflänge gewickelt. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der erhaltenen Stangen mittels rotierender Messer (round blade) in Rollen zu 15 mm Breite.

Eigenschaften des Wickelbandes:

Holding Power > 2000 min (dann Messung abgebrochen).

Das Produkt lässt sich leicht von Hand ein- und abreißen, der Riss erfolgt in keiner Vorzugsrichtung. Nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 120 °C ist die Probe weder versprödet noch geschmolzen.

#### Beispiel 2

20

5

10

Auf einer Blasfolienanlage wird eine Folie hergestellt. Die Außenschichten bestehen aus

74 Gew.-% LDPE (LD 166 BA, Exxonmobil).

20 Gew.-% HDPE (HMA 035, Exxonmobil),

25 1 Gew.-% Antioxidantgemisch (bestehend aus 1/4 Irganox 1010, 1/2 Irganox PS 802,

1/4 Irgafos 168) und

5 Gew.-% Rußbatch (Plasblack PE 1851, Cabot)

und die Mittelschicht aus

30

99 Gew.-% Ethylencopolymer mit Na-Ionen (Surlin 1601-2, DuPont) und

1 Gew.-% oben genannten Antioxidantgemischs.

Verfahrensbedingungen:

15

30

Extrudertemperatur 175 °C

Düsentemperatur 180 °C

Aufblasverhältnis 2,6

Längsstreckverhältnis 5,8

Höhe der Frostlinie 60 cm

Dicke der Außenschichten jeweils 40 µm

Dicke der Mittelschicht 35 µm

Die so hergestellte Trägerfolie wird einer einseitigen Flammvorbehandlung unterzogen und mit Acronal DS 3458 (Acrylatschmelzhaftkleber) mittels eines Walzenauftragswerks bei 50 m/min beschichtet. Die Temperaturbelastung des Trägers wird durch eine gekühlte Gegendruckwalze reduziert. Der Masseauftrag beträgt ca. 35 g/m². Eine geeignete Vernetzung des Haftklebstoffs wird in-line vor der Aufwicklung durch Bestrahlung mit einer UV-Anlage erreicht, die mit 6 Mitteldruck-Hg-Lampen à 120 W/cm ausgestattet ist. Die bestrahlte Bahn wird zu Stangen mit 20 m Lauflänge auf 1 1/4-Zoll-Kern (31 mm) gewickelt. Die Stangen werden zur Erhöhung der Abrollkraft 5 Stunden in einem Ofen bei 60 °C getempert. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge (straight knife) in 50 mm breite Rollen.

Dieses Wickelband zeichnet sich durch eine relativ geringe Querreißfestigkeit nach Elmendorf aus (14 N/mm, in Längsrichtung 30 N/mm) aus und lässt sich trotz der großen Breite mit sauberen Kanten abreißen.

25 Beispiel 3

Auf einer Blasfolienanlage wird eine Folie hergestellt. Die eine Schicht ist 40  $\mu m$  stark und besteht aus einem Compound

30 78,7 Gew.-% eines Ethylencopolymers mit Zn-Ionen [Novex M21G764, BP],

0,3 Gew.-% Irganox 1010,

1 Gew.-% Irganox PS 802.

20 Gew.-% Melamincyanurat [Melapur NC25, Nordmann-Rassmann]),

35 die andere ist 60 µm stark und besteht zu

85 Gew.-% aus EVA (LD 360, Exxonmobil).

5 Gew.-% Rußbatch (Plasblack PE 1851, Cabot),

5 Gew.-% Mattierungsmittelbatch (LCC 70, Schulman) und

5 Gew.-% Antioxidantmasterbatch (TS 801 LD, Polyplast Müller).

5

Nach einer Coronabehandlung auf der nicht eingefärbten Seite wird ein wässriger Acrylathaftklebstoff (90 Gew.-Teile in Lieferform Primal PS 83 D und 10 Gew.-Teile Melamincyanurat) mittels eines Rakels mit einem Auftragsgewicht von 24 g/m² aufgetragen. Die Trocknung der Klebstoffschicht erfolgt im Trockenkanal bei 70 °C, das fertige Wickelband wird zu Stangen mit 20 m Lauflänge auf 1-Zoll-Kern (25 mm) gewickelt. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge mit nicht sehr spitzem Winkel (straight knife) in 19 mm breite Rollen.

Diese Wickelfolie zeigt eine leicht matte Oberfläche.

15

20

25

10

## Beispiel 4

Im Blasverfahren wird eine Folie aus 65 Gew.-% eines Ethylencopolymers mit Li-Ionen (Surlin 7930, DuPont), 30 Gew.-% eines Evas (LD261, Exxonmobil) und 5 Gew. % eines Antioxidantmasterbatches (PPM 1553, Polyplast Müller) hergestellt. Die coronabehandelte Seite wird mit einer Haftvermittlerschicht aus Naturkautschuk, Cyclokautschuk und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (Lösungsmittel Toluol) von 0,6 g/m² beschichtet und getrocknet. Die Klebmassenbeschichtung wird direkt auf die Haftvermittlerschicht mittels Kommarakel mit einem Auftragsgewicht von 18 g/m² (bezogen auf Trockensubstanz) aufgetragen. Die Klebmasse besteht aus einer Lösung einer Naturkautschukklebemasse in n-Hexan mit einem Feststoffgehalt von 30 Gewichtsprozent. Diese besteht aus

30 50 Teilen Naturkautschuk,

10 Teilen Zinkoxid,

3 Teilen Kolophoniumharz,

6 Teilen Alkylphenolharz.

17 Teilen Terpenphenolharz,

35 12 Teilen Poly-ß-Pinenharz,

\_\_\_\_

1 Teil Antioxidant Irganox 1076 und

2 Teilen m

mineralischem Öl.

Die Trocknung des Nachstriches erfolgt im Trockenkanal bei 100 °C. Die Folie wird unmittelbar dahinter in einem Verbundschneidautomaten mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen in 19 mm Abstand zu Rollen auf Standardklebebandkernen (3 Zoll) geschnitten.

10

# Beispiel 5

Auf einer Blasfolienanlage wird eine Folie mit Klebstoffschicht hergestellt, weist folgenden Rezepturaufbau auf:

15 Schicht 1:

60 µm:

70 Gew.-%

LDPE (LD 166 BA, Exxonmobil),

20 Gew.-%

HDPE (HMA 035, Exxonmobil),

5 Gew.-%

eines Antioxidantmasterbatches (PPM 1553, Polyplast Müller) und

20 5 Gew.-%

Rußbatch (Plasblack PE 1851, Cabot)

Schicht 2:

60 µm:

95 Gew.-%

Ethylencopolymer mit Na-Ionen (Surlin 1601-2, DuPont) und

25 5 Gew.-%

eines Antioxidantmasterbatches (PPM 1553, Polyplast Müller)

Schicht 3:

15 µm:

100 phr Escorene UL 02133

30

Schicht 4

20 µm: Levapren 450

Die klebende Folie wird auf der Rückseite mit geringer Leistung in-line coronabehandelt und zu Stangen von 20 m Lauflänge gewickelt, welche eine Woche bei 40 °C getempert

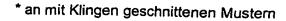
werden. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge (straight knife). Durch die Temperung steigt die Abrollkraft so stark an, dass sich die Wickelfolie unter leichter Spannung applizieren lässt. Dies Ausführungsform ist lösungsmittelfrei und einfach herstellbar, da keine Beschichtung erforderlich ist.

5

Das Verhältnis der Reißfestigkeiten längs zu quer beträgt 7,2.

# Eigenschaften der Beispiele

	Beispiel	Beispie	Beispiel	Beispiel	Beispiel
	1	2	3	4	5
Foliendicke [mm]	0,1	0,115	0,1	0,12	0,135
Klebkraft Stahl [N/cm]	2,4	3,0	2,9	3,0	1,9
Klebkraft auf eigener Rückseite [N/cm]	1,9	2,2	1,9	18	1,7
Abrolikraft [N/cm]	2,2	2,4	2,2	2,7	2,6
Reißkraft* [N/cm]	10	22	7	26	33
Reißdehnung* [%]	350	320	190	290	330
Kraft bei 1 % Dehnung [N/cm]	1,0	2,5	1,9	0,5	1,7
Kraft bei 100 % Dehnung [N/cm]	7	15	4	19	21
Reißdehnung* nach 3000h@105°C >100%	ja	ja	ja	ja	ja
Kompatibilität mit PE- und	keine	keine	keine	keine	keine
PP-Kabeln 3000h@105 °C	Versprö	Versprö		Versprö	Versprö
Handeinreißbarkeit	dung +++	dung ++	dung ++	dung	dung
·				+	+++
Durchschlagspannung [kV/100μm]	10	11	5	9	12
Fogging-Wert	98	96	99	55	93
Halogenfreiheit	ja	ja	ja	ja	ja
Brandtest auf PE und PP- Kabeln	ОК	ОК	OK	ОК	ОК
Kältetest - 40 °C	ОК	OK	ОК	ок	ОК
Weißbruch	nein	nein	ja	nein	nein



# Vergleichsbeispiel 1

Zur Beschichtung wird eine konventionelle Folie für Isolierband von Singapore Plastic Products Pte. unter der Bezeichnung F2104S eingesetzt. Die Folie enthält nach Herstellerangaben

10

ca. 100 phr Suspensions-PVC mit dem K-Wert 63 bis 65,

43 phr DOP (Di-2-ethylhexylphthalat),

5 phr dreibasisches Bleisulfat (TLB, Stabilisator),

25 phr gemahlene Kreide (Bukit Batu Murah Malaysia mit Fettsäure-Coating),

15 1 phr Furnaceruß und

0,3 phr Stearinsäure (Gleitmittel).

phr entspricht parts per hundred resin.

20 Die Nenndicke beträgt 100 μm und die Oberfläche ist glatt aber matt.

Auf der einen Seite wird der Primer Y01 von Four Pillars Enterprise/Taiwan aufgetragen (analytisch acrylatmodifizierter SBR-Kautschuk in Toluol) und darauf 23 g/m² des Klebstoffs IV9 von Four Pillars Enterprise/Taiwan (analytisch feststellbare Hauptkomponente: SBR und Naturkautschuk, Terpenharz und Alkylphenolharz in Toluol). Die Folie wird unmittelbar nach dem Trockner mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen in 25 mm Abstand in einem Verbundschneidautomaten zu Rollen geschnitten.

Die Reißdehnung nach 3000 h bei 105 °C ist nicht messbar, da das Muster durch Weichmacherverdampfung in kleine Stücke zerfallen ist. Nach 3000 h bei 85 °C beträgt die Reißdehnung 150 %

25

30

20

25

30

35

Das Beispiel A der WO 97/05206 A1 wird nachgearbeitet.

Die Herstellung des Compounds wird nicht beschrieben. Die Komponenten werden daher auf einem Doppelschneckenlaborextruder von 50 cm Länge und einem L/D-Verhältnis von 1:10 gemischt:

9,59 phr Evatane 2805,

8,3 phr Attane SL 4100, 82,28 phr Evatane 1005 VN4.

74,3 phr Martinal 99200-08,

1,27 phr Irganox 1010,

10 0,71 phr AMEO T, 3,75 Masterbatch schwarz (hergestellt aus je 50 Gew.-%

Polyethylen mit MFI = 50 und Furnace Seast 3 H),

0,6 phr Stearinsäure,

0,60 phr Luwax AL 3.

Der Compound wird granuliert, getrocknet und auf einer Laboranlage zu einer Schlauchfolie verblasen und beidseitig geschlitzt. Es wird versucht, die Folie nach Coronavorbehandlung mit Klebstoff analog Beispiel 1 zu beschichten, sie weist jedoch zu starken Schrumpf in Quer- und Längsrichtung auf, die Rollen sind nach 4 Wochen wegen zu hoher Abrollkraft kaum noch abwickelbar.

Daher folgt ein Versuch der Beschichtung mit einem unpolaren Kautschukleber wie in Beispiel 6, welcher aber an der Lösungsmittelempfindlichkeit der Folie scheitert. Da die angegebene Schrift eine Klebstoffbeschichtung nicht beschreibt, wohl aber anzustrebende klebtechnische Eigenschaften, wird die Folie im Scherenschnitt zwischen einem Satz aus Paaren von je zwei rotierenden Messern zu 25 mm breiten Streifen zerschnitten und gewickelt.

Das selbstklebende Wickelband zeichnet sich durch eine gute Flexibilität und Flammwidrigkeit aus. Die Handeinreißbarkeit ist jedoch nicht ausreichend. Des weiteren führt das Wickelband zu einer erheblichen Verkürzung der Lebensdauer der Kabelisolierung durch Versprödung. Die hohe Schrumpfneigung ist durch den zu niedrigen Schmelzindex des Compounds bedingt. Auch bei höherem Schmelzindex der Rohstoffe sind Probleme zu erwarten, obwohl dadurch der Schrumpf deutlich geringer wird, denn eine Thermofixierung ist trotz des geringen Erweichungspunktes der Folie in der genannten Schrift nicht vorsehen. Da das Produkt keine signifikante Abrollkraft

ist.

35



aufweist, ist es kaum auf Drahtbündeln applizierbar. Der Fogging-Wert liegt bei 73 % (vermutlich bedingt durch das Paraffinwachs).

## Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel 1 der EP 0 953 599 A1 wird nachgearbeitet.

Die Herstellung des Compounds wird wie beschrieben auf einem 10 Einschneckenlaborextruder gemischt:

85 phr Lupolex 18 E FA, 6 phr Escorene UL 00112, 9 phr Tuftec M-1943, 15 63 phr Magnifin H 5, 1,5 phr Magnesiumstearat, 11 phr Novaexcel F 5, 4 phr Seast 3 H, 0,2 phr Irganox 1010, 20 0,2 phr Tinuvin 622 LD, wobei eine deutliche Freisetzung von Phosphin zu riechen

Die Folienherstellung erfolgt auf einer Laborblasanlage.

Die Folie weist jedoch eine große Zahl an Füllstoffstippen und kleinen Löchern auf und die Blase reißt während des Versuchs mehrfach ab. Die Durchschlagsspannung streut stark von 0 bis 3 kV/100 µ. Daher wird das Granulat zur weiteren Homogenisierung im Extruder erneut aufgeschmolzen und granuliert. Der jetzt erhaltene Compound weist nur noch eine geringe Anzahl an Stippen auf. Beschichtung und Schneiden erfolgt analog Beispiel 1.

Das selbstklebende Wickelband zeichnet sich auf Grund der Verwendung von rotem Phosphor durch sehr gut Flammfestigkeit aus. Da das Produkt keine Abrollkraft aufweist, ist es kaum auf Drahtbündeln applizierbar. Die Wärmestandsbeständigkeit ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes unzureichend.

# Vergleichsbeispiel 4

Auf einen textilen Träger vom Typ Vlies-Faden-Nähgewirke Maliwatt (80 g/m², Feinheit 22, schwarz, Dicke ca. 0,3 mm) wird mittels Düsenbeschichtung eine UV-vernetzbare Acrylat-Hotmelt-Klebemasse vom Typ Acronal DS 3458 bei 50 m/min aufgetragen. Die Temperaturbelastung des Trägers wird mittels einer gekühlten Gegendruckwalze reduziert. Der Masseauftrag beträgt ca. 65 g/m². Eine geeignete Vernetzung wird in-line vor der Aufwicklung durch Bestrahlung mit einer UV-Anlage erreicht, die mit 6 Mitteldruck-Hg-Lampen à 120 W/cm ausgestattet ist. Die Ballen werden im Scherenschnitt (zwischen einem Satz paarweise leicht versetzter rotierender Messer) zu Rollen auf Standard-3-Zoll-Kerne konfektioniert.

Dieses Wickelband zeichnet sich durch gute klebtechnische Eigenschaften sowie durch eine sehr gute Kompatibilität zu verschiedenen Kabelisolierungsmaterialien (PVC, PE, PP) und Rillrohren aus. Aus anwendungstechnischer Sicht sind jedoch die hohe Dicke und die fehlende Handeinreißbarkeit sehr nachteilig.

20

# Vergleichsbeispiel 5

Das Beispiel 1 der WO 00/71634 A1 wird nachgearbeitet.

25 Folgende Mischung wird in einem Kneter hergestellt:

	80,8 phr	ESI DE 200,
	19,2 phr	Adflex KS 359 P,
	30,4 phr	Calciumcarbonat-Masterbatch SH3,
30	4,9 phr	Petrothen PM 92049,
	8,8 phr	Antimonoxid TMS und
	17,6 phr	DE 83-R.

Der Compound wird auf einer Cast-Laboranlage zu Flachfolie verarbeitet, Corona vorbehandelt, 20 g/m² JB 720 beschichtet, auf Stangen mit 3-Zoll-Kern gewickelt und durch Abstechen mit feststehender Klinge (Vorschub von Hand) geschnitten.

Dieses Wickelband zeichnet sich durch PVC-ähnliches mechanisches Verhalten aus, dass heißt hohe Flexibilität und gute Handeinreißbarkeit. Nachteilig ist der Einsatz von bromhaltigen Flammschutzmitteln. Des weiteren ist die Wärmeformbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 95 °C gering, so dass die Folie bei den Alterung- und Verträglichkeitstesten schmilzt.

# Eigenschaften der Vergleichsbeispiele

	Ver-	Ver-	Ver-	Ver-	Ver-
1	gleichs-	gleichs-	gleichs-	gleichs-	gleichs-
	beispiel 1	beispiel 2	beispiel 3	beispiel 4	beispiel 5
Foliendicke [mm]	0,08	0,15	0,20	0,29	0,125
Klebkraft Stahl [N/cm]	1,8	2,0	1,9	5,1	2,3
Klebkraft auf eigener	1,6	1,8	1,4	1,5	1,2
Rückseite [N/cm]					
Abrollkraft [N/cm]	2,0	1,9	1,7	3,5	1,5
Reißkraft* [N/cm]	15	22,3	44,0	51,3	22,5
Reißdehnung* [%]	150	92	720	72	550
Kraft bei 1 % Dehnung	1,0	4,3	5,9	5,2	0,46
[N/cm]					
Kraft bei 100 %	14,0	-	19,8	-	6,3
Dehnung [N/cm]				<u> </u>	
Reißdehnung* nach	versprödet	ja	ja	nicht ver-	versprödet
3000@105°C >100%				sprödet	
Kompatibilität mit PE-	nein	Kabel ver-	Таре	ja	Tape
und PP-Kabeln		sprödet	brüchig	-	brüchig
3000h @ 105 °C					_
Handeinreißbarkeit	+++	-	-	_	+
Durchschlagspannung	4	3	3	2	4
[kV/100µm]					
Fogging-Wert	29	73	63	99	73
Halogenfrei	nein	ja	ja	ja	nein
Brandtest auf PE und	OK	ОК	ок	ОК	ОК

PP-Kabeln		7		T	
Kältetest - 40 °C	Nicht OK	ок	OK	ОК	Nicht OK
Weißbruch	nein	ja	ja	nein	ja

<sup>\*</sup>an mit Klingen geschnittenen Mustern

10

15

20

### Patentansprüche

- Leicht reißbares halogenfreies Wickelband bestehend aus einer Folienschicht sowie einer Klebstoffschicht, wobei die Folie ein Copolymer aus
  - (a)  $\alpha$ -Olefin der Formel R-CH=CH $_2$ , wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und
  - (b) eine α,ß-ethylenisch ungesättigte Carbonsäure aus 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie (c) optional ein weiteres monoethylenisch ungesättigtes Monomer, wobei die Carbonsäuregruppen des Copolymers zu 10 bis 90 % durch Neutralisation mit Metallionen substituiert sind, enthält.
- Wickelband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallion des Copolymers ein- bis dreiwertig ist, vorzugsweise den Gruppen I, II ,III, IV-A und VII des Periodensystems entstammt, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetalle, insbesondere Natrium.
- Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Copolymer mindestens 10 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% beträgt.
- Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Folienschicht durch Blasextrusion hergestellt ist.
- 25 5. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Längsstreckverhältnis (Verhältnis Wickelgeschwindigkeit der Folie zu

das Langsstreckverhältnis (Verhältnis Wickelgeschwindigkeit der Folie zu Geschwindigkeit der Schmelze in der Düse) 2 bis 25 vorzugsweise von 5 bis 10 beträgt,

- 30 die Frostlinie kleiner als 160 cm ist,
  - das Längsstreckverhältnis dividiert durch die Frostlinie ist größer als 0,1 cm<sup>-1</sup> vorzugsweise größer als 0,2 cm<sup>-1</sup> ist,
  - das Aufblasverhältnis im Bereich von 1 bis 4 vorzugsweise von 1,8 bis 2,5 liegt und/oder
- der Düsenspalt im Bereich von 1 bis 1,6 mm liegt.

- Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reißfestigkeit nach Elmendorf in Längsrichtung mindestens das Doppelte, vorzugsweise mindestens das Vierfache der Reißfestigkeit in Querrichtung beträgt.
- 7. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

Dicke der Folienschicht von 30 bis 180  $\mu m$ , insbesondere 55 bis 100  $\mu m$ ,

10 Kraft in Laufrichtung bei 1 % Dehnung 0,6 bis 4 N/cm,

Kraft bei 100 % Dehnung von 5 bis 20 N/cm,

Reißdehnung 200 bis 1000 % vorzugsweise 30 bis 400 %,

Reißkraft 6 bis 40 vorzugsweise 8 bis 15 N/cm und/oder

Durchschlagsspannung mindestens 5 kV/100  $\mu m$ 

15 beträgt.

5

8. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

zwischen Folien- und Kleberschicht eine Primerschicht vorhanden ist,

20 die Menge der Kleberschicht 10 bis 40 g/m², vorzugsweise 18 bis 28 g/m² beträgt, die Klebkraft auf Stahl 1,5 bis 3 N/cm,

die Abrollkraft 1,2 bis 6,0 N/cm bei 300 mm/min Abrollgeschwindigkeit, bevorzugt 1,6 bis 4,0 N/cm, besonders bevorzugt 1,8 bis 2,5 N/cm, und/oder

die Holding Power mehr als 150 min beträgt.

25

30

- 9. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche. dadurch gekennzeichnet, dass die Wickelfolie eine lösungsmittelfreie Haftklebemasse aufweist. welche durch Coextrusion, Schmelzbeschichtung Dispersionsbeschichtung erzeugt wird, bevorzugt einen Dispersionshaftkleber, wobei diese Klebemasse vermittels einer Flamm- oder Coronavorbehandlung oder einer Haftvermittlerschicht, welche durch Coextrusion oder Beschichtung aufgebracht wird, mit der Oberfläche der Trägerfolie verbunden ist.
- 10. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch
   35 gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse auf Polyacrylat-Basis ist

25

30

- 11. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es schwarz ist
- 5 12. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche. dadurch gekennzeichnet. dass die Wickelfolie weichmacherfrei ist oder der Weichmachergehalt so niedrig ist, dass der Fogging-Wert über 90 % liegt.
- 13. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Folienschicht durch Kalanderverarbeitung, wobei der Schmelzindex des Copolymers unter 5 g/10 min, vorzugsweise unter 1 g/10 min und insbesondere unter 0,7 g/10 min, und/oder Extrusionsverarbeitung, wobei der Schmelzindex des Copolymers zwischen 0,2 und 10 g/10 min, insbesondere zwischen 0,5 und 5 g/10 min, liegt, hergestellt ist.
  - 14. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerhaltige Folienschicht mit einem weiteren Polymer, insbesondere einem auf Ethylenbasis, abgemischt ist.
- 20 15. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerhaltige Folienschicht mit einer weiteren Folienschicht coextrudiert ist, welche ein Polymer, insbesondere eines auf Ethylenbasis, enthält, wobei das Polymer vorzugsweise einen Schmelzindex von weniger als 10 g/10 min, insbesondere von weniger als 6 g/10 min, aufweist.
  - 16. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Schicht des Wickelbandes vernetzt ist, vorzugsweise durch ionisierender Strahlung oder Modifizierung eines Polymers mit Silangruppen.
  - 17. Verfahren zur Herstellung eines Wickelbandes nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei
    - die Wickelfolie zu Stangen gewickelt wird, welche dann zur Erhöhung der Abrollkraft getempert und anschließend zu Rollen geschnitten werden, wobei die

10

15

20

25



Abrollkraft des so hergestellten Materials bei 300 mm/min vorzugsweise um mindestens 50 % höher liegt als ohne eine solche Maßnahme, oder

- die Wickelfolie zur Erhöhung der Abrollkraft einer Flamm- oder Coronabehandlung unterzogen wird oder mit einer polaren Coextrusionsschicht versehen wird und anschließend zu Rollen verarbeitet wird, wobei die Abrollkraft des so hergestellten Materials bei 300 mm/min vorzugsweise um mindestens 50 % höher liegt als ohne eine solche Maßnahme oder,
- die Wickelfolie durch ein Verfahren geschnitten wird, welches durch raue Schnittkanten zur leichteren Handeinreißbarkeit führt, wobei die Bruchdehnung der so geschnittenen Wickelfolienrollen vorzugsweise um mindestens 30 % niedriger liegt als beim Schnitt mit scharfen Klingen,
- die Wickelfolie auf einem Abstechautomaten mit definierter Messervorschubgeschwindigkeit geschnitten wird,
- die Wickelfolie auf einem Kern mit 30 bis 40 mm Innendurchmesser, vorzugsweise aus Pappe, gewickelt wird.
- 18. Verwendung eines Wickelbandes nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche zum Bündeln, Schützen, Kennzeichnen, Isolieren oder Abdichten von Lüftungsrohren oder Drähten oder Kabeln und zum Ummanteln von Kabelsätzen in Fahrzeugen oder Feldspulen für Bildröhren.
- 19. Leicht reißbares halogenfreies Wickelband bestehend aus einer Folie aus einem Copolymer aus
  - (a)  $\alpha$ -Olefin der Formel R-CH=CH<sub>2</sub>, wobei R Wasserstoff oder ein Alkylradikal mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und
  - (b) eine α,ß-ethylenisch ungesättigte Carbonsäure aus 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie (c) optional ein weiteres monoethylenisch ungesättigtes Monomer, wobei die Carbonsäuregruppen des Copolymers zu 10 bis 90 % durch Neutralisation mit Metallverbindungen ionisiert sind.



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J7/02 C08L23/02

B60R16/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  $IPC\ 7\ C09J\ B60R$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 097 976 A (NITTO DENKO CORP) 9 May 2001 (2001-05-09) cited in the application claims 1,3,6 paragraph '0082!	1-16,18, 19
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197408 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1974-14194V XP002275518 & JP 48 072238 A (NITTO ELECTRIC IND CO) 29 September 1973 (1973-09-29) cited in the application abstract  -/	1-16,19

Y Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  E' earlier document but published on or after the international filling date  L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  Po document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Oate of the actual completion of the international search 30 March 2004	Date of mailing of the international search report  08/04/2004
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schlicke, B





		PCT/EP 03/12976		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200272 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 2002-669031 XP002275519 & JP 2002 138262 A (EFUKO KK) 14 May 2002 (2002-05-14) abstract	1-16,18, 19		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1996-502784 XP002275520 & JP 08 259704 A (SUMITOMO ELECTRIC IND CO) 8 October 1996 (1996-10-08) abstract	1-16,18, 19		
	abstract			
}				
1				



Interional Appeation No
PCT/EP 03/12976

						00/125/0
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1097976	A	09-05-2001	JP JP CN EP JP	3404368 2001192629 1299853 1097976 2003013022	A A A2	06-05-2003 17-07-2001 20-06-2001 09-05-2001 15-01-2003
JP 48072238	Α	29-09-1973	JP	50036857	В	28-11-1975
JP 2002138262	A	14-05-2002	NONE			
JP 8259704	A	08-10-1996	NONE			



Intermonals nzeichen
PCT/EP 03/12976

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09J7/02 C08L23/02 B60R16/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09J B60R

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

Kategorie*	Department of the control of the con	
Kaleyone-	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 097 976 A (NITTO DENKO CORP) 9. Mai 2001 (2001-05-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,6 Absatz '0082!	1-16,18, 19
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197408 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1974-14194V XP002275518 & JP 48 072238 A (NITTO ELECTRIC IND CO) 29. September 1973 (1973-09-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -/	1-16,19

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie
O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeufung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfarnilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 30. Maerz 2004	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 08/04/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevolimāch#;jier Bedlensteter  Schlicke, B
L	

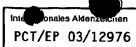




C (Endade	PC	T/EP 0	03/12976		
Kategorie*	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommender				
	Solution and Solut	Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200272 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 2002-669031 XP002275519 & JP 2002 138262 A (EFUKO KK) 14. Mai 2002 (2002-05-14) Zusammenfassung		1-16,18, 19		
	DATABASE WPI Section Ch, Week 199650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1996-502784 XP002275520 & JP 08 259704 A (SUMITOMO ELECTRIC IND CO) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) Zusammenfassung		1-16,18, 19		
}	Zusammenfassung				
}	<del></del>		}		
}					
1			1		
1			(		
ļ			}		
-					
1					
1					
}					
}					
}					
1					
1					
		.			
		İ			
		j			
1		İ			



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patenttamilie gehoren



lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 1097976	A	09-05-2001	JP JP CN EP JP	3404368 2001192629 1299853 1097976 2003013022	A A A2	06-05-2003 17-07-2001 20-06-2001 09-05-2001 15-01-2003
JP 48072238	Α	29-09-1973	JP	50036857	В	28-11-1975
JP 2002138262	A	14-05-2002	KEIN	IE		
JP 8259704	A	08-10-1996	KEIN	IE		

WO 2004/056934

# PCT/Ei 3/012976 JC05 Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

tesa Aktiengesellschaft Hamburg

1

### **Description**

10

5

### "Easy-to-tear wrapping tape"

The present invention relates to a halogen-free, easy-tear wrapping, or winding, tape, which is composed of a film and of an adhesive layer. The winding tape is used, for example, for wrapping ventilation lines in air-conditioning units, wires or cables, and is suitable in particular for cable harnesses in vehicles or field coils for picture tubes. The winding tape serves in these cases for bundling, insulating, marking, sealing or protecting. The invention further embraces a process for producing the film of the invention.

20

15

Cable winding tapes and insulating tapes are normally composed of plasticized PVC film with a coating of pressure-sensitive adhesive on one side. There is an increased desire to eliminate disadvantages of these products. These disadvantages include plasticizer evaporation and high halogen content.

25

30

The plasticizers in conventional insulating tapes and cable winding tapes gradually evaporate, leading to a health hazard; the commonly used DOP, in particular, is objectionable. Moreover, the vapors deposit on the glass in motor vehicles, impairing visibility (and hence, to a considerable extent, driving safety), this being known to the skilled worker as fogging (DIN 75201). In the event of even greater vaporization as a result of higher temperatures, in the engine compartment of vehicles, for example, or in electrical equipment in the case of insulating tapes, the winding film is embrittled by the attendant loss of plasticizer.

35

Plasticizers impair the fire performance of unadditived PVC, something which is compensated in part by adding antimony compounds, which are highly objectionable

10

15

20

25

30

from the standpoint of toxicity, or by using chlorine- or phosphorus-containing plasticizers.

Against the background of the debate concerning the incineration of plastic wastes, such as shredder waste from vehicle recycling, for example, there exists a trend toward reducing the halogen content and hence the formation of dioxins. In the case of cable insulation, therefore, the wall thicknesses are being reduced, and the thicknesses of the PVC film are being reduced in the case of the tapes used for wrapping. The standard thickness of the PVC films for winding tapes is 85 to 200 µm. Below 85 µm, considerable problems arise in the calendering operation, with the consequence that virtually no such products with reduced PVC content are available.

The customary winding tapes comprise stabilizers based on toxic heavy metals, usually lead, more rarely cadmium or barium.

State of the art for the bandaging of sets of leads are winding films with and without an adhesive coating, said films being composed of a PVC carrier material which has been made flexible through incorporation of considerable amounts (30 to 40% by weight) of plasticizer. The carrier material is coated usually on one side with a self-adhesive mass based on SBR rubber. Considerable deficiencies of these adhesive PVC winding tapes are their low aging stability, the migration and evaporation of plasticizer, their high halogen content, and a high smoke gas density in the event of fire. JP 10 001 583 A1, JP 05 250 947 A1, JP 2000 198 895 A1 and JP 2000 200 515 A1 describe typical plasticized PVC adhesive tapes. In order to obtain higher flame retardancy in the plasticized PVC materials it is usual, as described for example in JP 10 001 583 A1, to use the highly toxic compound antimony oxide.

There are attempts to use wovens or nonwovens instead of plasticized PVC film; however, the products resulting from such attempts are but little used in practice, since they are relatively expensive and differ sharply from the habitual products in terms of handling (for example, hand tearability, elastic resilience) and under service conditions (for example, resistance to service fluids, electrical properties), with – as set out below – particular importance being attributed to the thickness.

DE 200 22 272 U1, EP 1 123 958 A1 and WO 99/61541 A1 describe adhesive winding tapes comprising a clothlike (woven) or weblike (nonwoven) carrier material. These

materials are distinguished by a very high tensile strength. A consequence of this, however, is the disadvantage that, when being processed, these adhesive tapes cannot be torn off by hand without the assistance of scissors or knives.

Tearability, stretchability and flexibility are the major requirements imposed on adhesive winding tapes, in order to allow crease-free winding and flexible cable harnesses to be produced.

In modern-day vehicle construction, on the one hand the cable harnesses are becoming more and more thick and rigid as a result of the multiplicity of electrical consumers and the increased transfer of information within vehicles, while on the other hand the space for their installation is becoming ever more greatly restricted, and, consequently, assembly (leadthrough when laying cables within the vehicle body) is becoming more problematic. As a result, a thin film tape is advantageous. Moreover, for efficient and cost-effective cable-harness production, cable winding tapes are expected to have easy and quick processing qualities.

Winding tapes based on plasticized PVC films are used in automobiles for bandaging electrical leads to form cable harnesses. Although initially the primary factor in technical development was to improve the electrical insulation when using these winding tapes, which were originally developed as insulating tapes, cable set tapes of this kind are now required to fulfill further functions, such as the bundling and permanent fixing of a multiplicity of individual cables to form a stable cable strand, and the protection of the individual cables and the entire cable strand against mechanical, thermal, and chemical damage.

25

5

10

15

20

DE 199 10 730 A1 describes a laminate carrier which is composed of velour or foam and a nonwoven, and which is adhesively bonded by means of a double-sided adhesive tape or using a hotmelt adhesive.

- 30 EP 0 886 357 A2 describes a triple-ply protective sheath comprising a spunbonded web, a PET knit, and a strip of foam or felt, which are laminated together, the protective sheath additionally being provided, at least in part, and very complicatedly, with adhesive strips and touch-and-close fastener systems.
- 35 EP 1 000 992 A1 describes a holed cotton nonwoven which has a polyethylene coating 10 to 45 μm thick and also has an additional release coating.

DE-U 94 01 037 describes an adhesive tape having a tapelike textile carrier composed of a stitchbonded web formed in turn from a multiplicity of sown-in stitches which run parallel to one another. The web proposed therein is said to have a thickness of 150 to 400 µm for a basis weight of 50 to 200 g/m<sup>2</sup>.

DE 44 42 092 C1 describes an adhesive tape based on stitchbonded web which is coated on the reverse of the carrier. DE 44 42 093 C1 is based on the use of a web as a carrier for an adhesive tape, said web being a cross-laid fiber web which is reinforced by the formation of loops from the fibers of the web, i.e., a web known to the skilled worker under the name Malifleece. DE 44 42 507 C1 discloses an adhesive tape for cable bandaging, but bases it on what are known as Kunit or Multiknit webs. All three documents use webs having a basis weight of approximately 100 g/m², as can be inferred from the examples.

15

10

5

DE 195 23 494 C1 discloses the use of an adhesive tape with a nonwoven material carrier having a thickness of 400 to 600  $\mu$ m for bandaging cable harnesses, said tape being coated on one side with an adhesive.

DE 199 23 399 A1 discloses an adhesive tape having a tapelike carrier made of nonwoven material, which is coated on at least one side with an adhesive, the nonwoven web having a thickness of 100 μm to 3000 μm, especially 500 to 1000 μm.

Webs with this kind of thickness make the cable harnesses even thicker and more inflexible than conventional PVC tapes, albeit with a positive effect on soundproofing, which is of advantage only in certain areas of cable harnesses. Webs, however, lack stretchability and exhibit virtually no resilience. This is of importance on account of the fact that thin branches of cable harnesses must be wound with sufficient tautness that, when installed, they do not hang down loosely, and such that they can easily be positioned before the plugs are clipped on and attached.

A further disadvantage of textile adhesive tapes is the low breakdown voltage of about 1 kV, since only the adhesive layer is insulating. Film-based tapes, in contrast, are situated at more than 5 kV; they have good voltage resistance.

35

25

30

Winding films and cable insulation comprising thermoplastic polyester have been used on

a trial basis for producing cable harnesses. They have considerable deficiencies in terms of their flexibility, processing qualities, aging stability or compatibility with the cable materials. The gravest disadvantage of polyester, however, is its considerable sensitivity to hydrolysis, which rules out use in automobiles on safety grounds.

DE 100 02 180 A1, JP 10 149 725 A1, JP 09 208 906 A1 and JP 05 017 727 A1 describe the use of halogen-free thermoplastic polyester carrier films. JP 07 150 126 A1 describes a flame-retardant winding film comprising a polyester carrier film which comprises a brominated flame retardant.

Also described in the patent literature are winding tapes comprising polyolefins. They comprise either halogenated flame retardants or very high amounts of fillers, which cause low flexibility, stretch whitening and very low tensile strength.

WO 00/71634 A1 describes an adhesive winding tape whose film is composed of an ethylene copolymer base material. The carrier film comprises the halogenated flame retardant decabromodiphenyl oxide. The film softens, however, even below a temperature of 95°C.

WO 97/05206 A1 describes a halogen-free adhesive winding tape whose carrier film is composed of a polymer blend of low-density polyethylene and an ethylene/vinyl acetate or ethylene/acrylate copolymer. The flame retardant used is 20 to 50% by weight of aluminum hydroxide or ammonium polyphosphate. A considerable disadvantage of the carrier film is, again, a softening temperature below 100°C. To counter this the use of silane crosslinkers is described. The subject matter of the invention additionally features low flexibility, stretch whitening, and very low tensile strength.

Analogous problems also occur with the filler-containing adhesive insulating tapes recited below.

30 WO 99/35202 A1 and US 5,498,476 A1 describe a carrier film material comprising a blend of EPDM and EVA in combination with ethylenediamine diphosphate as flame retardant. Like ammonium polyphosphate, this flame retardant is highly sensitive to hydrolysis. In combination with EVA, moreover, there is an embrittlement on aging. The insulating tapes described are too thick and far too inflexible for cable harness winding tapes.

10

15

20

EP 0 953 599 A1 claims a polymer blend of LLDPE and EVA for applications as cable insulation and as film material. The flame retardant described comprises a combination of magnesium hydroxide of specific surface area and red phosphorus.

A very similar combination is described in EP 1 097 976 A1. In this case the LLDPE is replaced by a PP polymer. A disadvantage, however, is the resultant low flexibility. For blending with EVA or EEA it is maintained that the film has sufficient flexibility. From the literature, however, the skilled worker is aware that these polymers are blended with polypropylene in order to improve flame retardancy. The products described have a film thickness of 0.2 mm: this thickness alone rules out flexibility in the case of filled polyolefin films, since flexibility is dependent on the thickness to the 3rd power. With the extremely low melt indices of the polypropylenes used, as the skilled worker is aware, the described process of extrusion is virtually impossible to carry out on a production installation, and certainly not for a thin film in conformity to the art, and certainly not in the case of use in combination with the high amounts of filler that are described.

JP 2001 049 208 A1 describes an oil-resistant and heat-resistant film for an adhesive tape, in which both layers are composed of a mixture of EVA or EEA, peroxide crosslinker, silane crosslinker, catalyst for the silanol condensation, and flame retardant and one of the layers additionally comprises polypropylene. This film solves neither the problem of the low flexibility of a filled polypropylene film nor that of the exacting requirements imposed on aging stability.

JP 09 310 048 A1 describes a film carrier comprising polyolefin, flame retardant, HALS light stabilizer and hydrotalcite as acid scavenger for the EVA. This film has neither a high flexibility nor a high aging stability as its objective.

Both attempted solutions build on the known synergistic flame retardancy effect of red phosphorus with magnesium hydroxide. The use of elemental phosphorus, however, harbors considerable disadvantages and risks. In the course of processing, foul-smelling and highly toxic phosphine is released. A further disadvantage arises from the development of very dense white smoke in the event of fire. Moreover, only brown to black products can be produced, whereas for color marking winding films are used in a broad color range.

30

The specified patents of the prior art, despite the disadvantages identified, do not lead to films which also achieve the further requirements such as hand tearability, flexibility, thermal stability, compatibility with polyolefin cable insulation, avoidance of stretch whitening, or sufficient unwind force. Furthermore, the processing properties in film production operations, and fogging numbers, remain questionable. The films filled with salts such as ammonium polyphosphate or hydroxides such as magnesium hydroxide or aluminum hydroxide have a certain conductivity and so give breakdown voltages of around 3 kV/100 µm. In order to improve the hand tearability of polyolefin films it is possible, in addition to flame retardants, to use other fillers as well, such as chalk or talc, but these likewise considerably reduce tensile strength and breakdown voltage.

Copolymers containing ionogenic groups have been mentioned for other applications with pressure-sensitive adhesives. Although the applications concerned do not relate to winding tapes, and although such copolymers are not used for the purpose of obtaining a product which is flexible and easy to tear, they will be addressed.

US 6,045,882 A describes a multilayer film which is blown and then biaxially drawn, this film preferably comprising an ionogenic polymer. It is distinguished by particularly high tensile strength, low friction coefficients, and transparency.

WO 01/00480 A1 describes packaging comprising a high-tensile-strength film of polyethylene and a high-tensile-strength adhesive tape (tear-open strip). In one specific embodiment the polyethylene is an ionogenic ethylene copolymer.

25

35

5

10

15

20

JP 48 072 238 A describes an adhesive tape comprising an oriented polypropylene film to which is admixed an ethylene polymer, preferably an ionogenically modified ethylene polymer, for the purpose of increasing the tensile strength of the film.

30 JP 56 109 274 A1 describes an adhesive tape comprising a film of a copolymer of propylene and methylpentene, where a layer of ionically modified polyolefin serves as adhesion promoter to a hotmelt adhesive.

WO 01/85444 A1 describes an adhesive tape comprising a hard foil or film (aluminum, metallized polyester or polyimide), a soft layer (for example, polyurethane or polyethylene, the latter also including EVA or ethylene copolymers having ionogenic

groups), and an adhesive layer. A particular feature of the invention is a particularly high electromagnetic shielding (EMI) and voltage resistance. The low flexibility of the hard foil or film is improved by embossing. The subject matter of the invention is not easy to tear.

WO 01/44398 A1 describes an adhesive tape with a film comprising a polymer mixture. One component consists of one of the standard commercial thermoplastic polymers, the other of a thermoplastic elastomer (for example, polyamide, polyurethane or polyolefin, it being possible for this elastomer also to contain ionogenic groups). Tearability is not provided by the raw materials, but is achieved by monoaxial orientation of the film with subsequent application of a specific embossing.

WO 92/20534 A1 describes a self-adhesive wallpaper with an outer layer of high-melt-index ionomeric polyolefin, containing filler, on which decorative diecuts can be reversibly affixed.

15

20

25

10

5

There are a number of film adhesive tapes for packaging purposes, but they are not suitable for use as winding tape. In the case of polyester carriers or oriented polypropylene carriers, they have a very low flexibility. Unoriented polyethylene or polypropylene carriers (from a casting or blowing operation) may well be sufficiently flexible, but do not possess hand tearability and/or clean tearability (high breaking elongation), as even the non-expert is aware from household pouches or carrier bags.

The object remains, therefore, to find a solution for a winding tape which combines the advantages of easy tearability, flexibility, abrasion resistance, high breakdown voltage resistance, absence of stretch whitening, and other mechanical advantages of high-grade PVC winding tapes with the absence of halogen of textile winding tapes and which, furthermore, exhibits superior thermal aging stability, further requirements being the ability to produce the winding tape industrially and, for certain applications, a high fogging number.

30

It is an object of the present invention to provide flexible, halogen-free, easy-tear winding tapes which allow particularly reliable and rapid wrapping, in particular of wires and cables, for marking, protecting, insulating, sealing or bundling, the disadvantages of the prior art occurring not at all or at least not to the known extent.

35

In concert with the increasingly complex electronics and the increasing number of electrical consumer units in automobiles, the sets of leads, too, are becoming ever more

10

15

20

25

30

complex. With increasing cross sections in the cable harnesses, the inductive heating is becoming greater and greater, while the dissipation of heat is going down. As a result there are increases in the thermal stability requirements of the materials used. The PVC materials used as standard for adhesive winding tapes are reaching their limits here. A further object was therefore to find a carrier film material which not only matches but indeed exceeds the thermal stability of PVC.

This object is achieved by means of a winding tape as specified in the main claim. The dependent claims relate to advantageous developments of the winding tape of the invention, to applications thereof, and to processes for producing the winding tape.

The invention accordingly provides an easy-tear, halogen-free winding tape composed of a film and of an adhesive layer. The film comprises a copolymer of

- (a)  $\alpha$ -olefin of the formula R-CH=CH<sub>2</sub>, where R is hydrogen or an alkyl radical having 1 to 10 carbon atoms, and
- (b) an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated carboxylic acid of 3 to 8 carbon atoms, and
- (c) optionally a further monoethylenically unsaturated monomer, 10 to 90% of the hydrogen atoms of the carboxylic acid groups of the copolymer being substituted by metal ions as a result of neutralization.

The thickness of the winding tape of the invention is in the range from 30 to 180  $\mu$ m, preferably 50 to 150  $\mu$ m, in particular 55 to 100  $\mu$ m. The surface may be textured or smooth. Preferably the surface is made slightly matt. This can be achieved through the use of a filler having a sufficiently high particle size or by means of a roller (for example, embossing roller on the calender or matted chill roll or embossing roller during extrusion).

The winding tape is preferably coated with a pressure-sensitively adhesive layer. In one particular embodiment the film can also be wound without adhesive, although fixing of the winding tape at the end of the winding operation should in that case take place with an adhesive tape.

Very surprisingly, in comparison to PVC as a high-performance material, the thermal aging stability is not poorer but rather is comparable or even better.

The winding tape of the invention is substantially free from volatile plasticizers such as DOP or TOTM, for example, and therefore has excellent fire performance and low

emissions (plasticizer evaporation, fogging).

Unforeseeably and surprisingly for the skilled worker a winding tape of this kind can be produced from a film and also an adhesive layer, the film comprising a copolymer of

- 5 (a) α-olefin of the formula R-CH=CH<sub>2</sub>, where R is hydrogen or an alkyl radical having 1 to 10 carbon atoms, and
  - (b) an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated carboxylic acid of 3 to 8 carbon atoms, and
  - (c) optionally a further monoethylenically unsaturated monomer, 10 to 90% of the hydrogen atoms of the carboxylic acid groups of the copolymer being substituted by metal ions as a result of neutralization.

As a result of crosslinking, the winding tape is in fact unmeltable. This is possible as a result of ionizing radiation such as electron beams or  $\gamma$  radiation or peroxides. A further possibility is to modify the copolymer or a polymer of an optional coextrusion layer with silane groups which lead to crosslinking as a result of exposure to (atmospheric) humidity.

The mechanical properties of the winding tape of the invention in md (machine direction) are situated preferably within the following ranges:

20

30

10

15

- force at 1% elongation 0.6 to 4 N/cm, more preferably 1 to 3 N/cm,
- force at 100% elongation 5 to 20 N/cm, more preferably 8 to 12 N/cm,
- breaking elongation from 200 to 1000%, more preferably from 300 to 400%,
- tensile strength in the range from 6 to 40 N/cm, more preferably from 8 to 15 N/cm,
- the film having been cut to size using sharp blades for the purpose of determining the data.

The force at 1% elongation is a measure of the rigidity of the film, and the force at 100% elongation is a measure of the conformability when it is wound with sharp deformation as a result of high winding tension. The 100% force, however, must also not be too low, since otherwise the tensile strength is inadequate.

The breakdown voltage is preferably at least 5 kV/100 µm.

The winding tape is produced on a calender or by extrusion, such as by a film-blowing or casting process, for example. Aforementioned processes are described for example in

10

30

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, Wiley-VCH 2002.

The preferred melt index of the copolymer for calender processing is below 5 g/10 min, preferably below 1 g/10 min, and in particular below 0.7 g/10 min. For extrusion processing the preferred melt index is between 0.2 and 10 g/10 min, in particular between 0.4 and 5 g/10 min at 2.16 kg and  $190^{\circ}$ C.

Particular preference is given to processing by blown-film extrusion, since the carrier film can be torn with particular ease in the cross direction. In one preferred embodiment of blown-film extrusion the processing parameters are set such that the tensile strength in the longitudinal machine direction is at least twice, preferably at least four times, the tensile strength in the cross direction, the tensile strength being determined by the method of Elmendorf.

## 15 Preferred processing parameters are as follows:

- Longitudinal draw ratio (ratio of film winding speed to melt speed in the die) from 2 to 25, preferably from 5 to 10.
- Frost line smaller than 160 cm.
- The longitudinal draw ratio divided by the frost line is greater than 0.1 cm<sup>-1</sup>, preferably greater than 0.2 cm<sup>-1</sup>
  - The blow-up ratio is situated in the range from 1 to 4, preferably from 1.8 to 2.5.
  - The die gap is situated in the range from 1 to 1.6 mm.
- The preparation of copolymers of this kind, used in accordance with the invention, is described for example in US 3,264,272 A1.

The term "copolymer" is to be understood to the effect that it can also include two or more different α-olefins or unsaturated carboxylic acids. The unsaturated α-olefin is preferably ethylene, propylene or but-1-ene, more preferably ethylene. The unsaturated carboxylic acid may be a monocarboxylic or dicarboxylic acid such as methacrylic acid or maleic acid. The metal ions are preferably monovalent to trivalent, for example, from groups I, II, III, IV-A and VII of the Periodic Table, more preferably from the alkali metals group, particularly sodium.

35 Besides the copolymer of the invention, the film layer of the winding tape may include other polymers, in which case the fraction of copolymer of the invention is preferably at

10

15

20

25

30

35

least 10% by weight and more preferably at least 50% by weight. In the case of two or more film layers, at least one is preferably to include this fraction.

In a further preferred embodiment, any optional blend component should not have a substantially higher melt index at 190°C than the copolymer of the invention, but should instead preferably have a lower melt index. Suitable blend components are, for example, soft ethylene copolymers such as LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, metallocene-PE, EPM or EPDM, preferably with a density of 0.86 to 0.96 g/cm³. Polybut-1-ene or soft polybutene or polypropylene copolymers with a random or block structure are likewise suitable, but preferably have a crystallite melting point of less than 145°C. Ethylene-based polymers are preferred.

By blending nitrogen- or oxygen-containing polymers it is possible to reduce the flammability of olefin-containing polymers. This is also true for the winding tape of the invention. Examples of such are ethylene copolymers containing monomers which contain carbonyl groups, such as ethylene-acrylate (for example, EMA, EBA, EEA, EAA) or ethylene-vinyl acetate. Furthermore, it is claimed that polyethylene-vinyl alcohol and olefin-free nitrogen- or oxygen-containing polymers are also suitable for reducing flammability, in the form for example of polyamides and polyesters having a sufficiently low softening point (fitting in with the processing temperature of the copolymer); polyvinyl acetate, polyvinyl butyral, vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, and poly(meth)acrylates. Preference is given to polyvinyl acetate and soft poly(meth)acrylates, which may also have been crosslinked. They may also have a core-shell structure; for example, a core of polyacrylates of alcohols having 2 to 8 carbon atoms and a shell of polymethyl methacrylate. In particular, acrylate impact modifiers, which are prepared for the modification of PVC, prove particularly suitable, since even in small amounts they produce a marked improvement in the fire performance, while not substantially impairing the flexibility of the winding tape and, in spite of their polarity, not increasing the sticking of the melt on calender rolls or chill rolls. In one preferred embodiment the fraction of oxygen or nitrogen, based on the total weight of all polymers, is between 0.5 and 5% by weight.

In one specific embodiment the winding tape has two or more film layers, suitable coextrusion layers being the polymers stated as blend components, especially nitrogenor oxygen-containing polymers and ethylene-based polymers. The polymer in such a coextrusion layer that is the greatest by fraction ought to have a melt index of less than

10

15

30

35

10 g/10 min, preferably less than 6 g/10 min (2.16 kg, 190°C).

As a blend component of the copolymer of the invention or as a main constituent of a coextrusion layer, particular preference is given to ethylene-vinyl acetate and ethylene-acrylate copolymers.

The winding tape comprises, not mandatorily but preferably, a flame retardant. If wound around an insulated wire, a cable or a metallic ventilation pipe, the assembly is generally self-extinguishing, since the heat is taken off by the metal. In the case of wires or cables, and where requirements are more stringent, a flame-retarded insulation is used, and the fire performance is impaired little if at all by the winding tape of the invention. This is particularly true when nitrogen- or oxygen-containing polymers are used in the carrier film or when the winding tape comprises a flame retardant in at least one film layer or in the pressure-sensitively adhesive layer. Only halogen-free materials are suitable for this, these being, for example, fillers such as polyphosphates, carbonates and hydroxides of aluminum or of magnesium, borates, stannates, nitrogen-based flame retardants such as melamine cyanurate, dicyandiamide, red phosphorus or sterically hindered amines such as, for example, the class of the HA(L)S.

Further additives customary in the case of films, such as fillers, pigments, aging inhibitors, nucleating agents, impact modifiers or lubricants, et cetera, can be used for the production. These additives are described for example in "Kunststoff Taschenbuch", Hanser Verlag, edited by H. Saechtling, 28th edition or "Plastic Additives Handbook", Hanser-Verlag, edited by H. Zweifel, 5th edition. In the remarks below the respective CAS Reg. No. is used in order to avoid chemical names that are difficult to understand.

The main objective of the present invention is the absence of halogens and volatile plasticizers. As stated, the thermal requirements are going up, so that in addition an increased resistance is to be achieved with respect to conventional PVC winding tapes or the PVC-free winding tapes that are being trialed. The present invention is therefore described with reference to this in detail below.

The winding tape of the invention has a heat stability of at least 85°C, preferably 105°C after 3000 hours, which means that after this storage there is still a breaking elongation of at least 100%. In one outstanding embodiment, using the antioxidants described below and also sufficiently high-melting coextrusion layers, it is possible to attain 125°C after

3000 hours without embrittlement or melting. Conventional PVC winding films based on DOP have a heat stability of 85°C (passenger compartment), while high-performance products based on polymer plasticizers attain 105°C (engine compartment).

Furthermore, the winding tape must be compatible with polyolefin-based cable sheathing; in other words, after the cable/winding film assembly has been stored, there must be neither embrittlement of the winding tape nor of the cable insulation. Through the selection of one or more appropriate antioxidants it is possible to attain a compatibility at 105°C, preferably at 125°C (2000 hours, in particular 3000 hours). It is, however, the aging stabilization which is decisive for attaining oxidative resistance, and this can be achieved in particular by means of secondary antioxidants such as thioesters or phosphites.

Compatibility between winding tape and the other cable-harness components, such as plugs and fluted tubes, is likewise desirable and can likewise be achieved by adapting the formulas, particularly with respect to the additives used. A negative example that may be recited is the combination of an unsuitable polypropylene winding tape with a copper-stabilized polyamide fluted tube; in this case both the fluted tube and the winding film have undergone embrittlement before reaching 3000 hours at 105°C.

20

25

30

35

15

In order to achieve high aging stability and compatibility with the other cable-harness components, the use of the correct aging inhibitors is assigned a particular role. In this context it is also necessary to take account of the total amount of stabilizer, since in previous experiments for the production of such winding tapes aging inhibitors were used not at all or only at below 0.3 phr, as is also usually the case for the production of other films. In the preferred embodiment the winding tapes of the invention contain more than 0.3 phr and in particular more than 1 phr of antioxidant (not including any optionally used metal deactivator). In one preferred embodiment the fraction of secondary antioxidant is more than 0.3 phr. Stabilizers for PVC products cannot be transposed to polyolefins. Secondary antioxidants break down peroxides and are therefore used as part of aging inhibitor packages in the case of diene elastomers. Surprisingly it has been found that a combination of primary antioxidants (for example, sterically hindered phenols or C-radical scavengers such as CAS 181314-48-7) and secondary antioxidants (for example, sulfur compounds, phosphites or sterically hindered amines), it also being possible for both functions to be united in one molecule, achieves the stated object in the case of dienefree polyolefins such as polypropylene as well. Particularly preferred is the combination of primary antioxidant, preferably sterically hindered phenols having a molecular weight of more than 500 g/mol (especially > 700 g/mol), with a phosphitic secondary antioxidant (particularly with a molecular weight > 600 g/mol). Phosphites or a combination of primary and two or more secondary aging inhibitors have not been used to date in winding tapes comprising polyolefins. The combination of a low-volatility primary phenolic antioxidant and one secondary antioxidant each from the class of the sulfur compounds (preferably with a molecular weight of more than 400 g/mol, especially > 500 g/mol) and from the class of the phosphites is suitable, and in this case the phenolic, sulfur-containing and phosphitic functions need not be present in three different molecules; instead, more than one function may also be united in one molecule.

### Examples:

5

10

20

30

- Phenolic function:
- 15 CAS 6683-19-8, 2082-79-3, 1709-70-2, 36443-68-2, 1709-70-2, 34137-09-2, 27676-62-6, 40601-76-1, 31851-03-3, 991-84-4
  - Sulfur-containing function:
     CAS 693-36-7, 123-28-4, 16545-54-3, 2500-88-1
  - Phosphitic function:

CAS 31570-04-4, 26741-53-7, 80693-00-1, 140221-14-3, 119345-01-6, 3806-34-6, 80410-33-9, 14650-60-8, 161717-32-4

- 25 Phenolic and sulfur-containing function:
   CAS 41484-35-9, 90-66-4, 110553-27-0, 96-96-5, 41484
  - Phenolic and aminic function: CAS 991-84-4, 633843-89-0
  - Aminic function:

CAS 52829-07-9, 411556-26-7, 129757-67-1, 71878-19-8, 65447-77-0

The combination of CAS 6683-19-8 (for example, Irganox 1010) with thiopropionic ester CAS 693-36-7 (Irganox PS 802) or 123-28-4 (Irganox PS 800) and with CAS 31570-04-4 (Irgafos 168) is particularly preferred. Preference is given further to a combination in

25

30

35

which the fraction of secondary antioxidant exceeds that of the primary antioxidant. In addition it is possible to add metal deactivators in order to complex traces of heavy metal, which may catalytically accelerate aging. Examples of appropriate metal scavengers are CAS 32687-78-8, 70331-94-1, 6629-10-3, ethylenediaminetetraacetic acid, N,N'-disalicylidene-1,2-diaminopropane or commercial products such as 3-(N-salicylol)amino-1,2,4-triazole (Palmarole ADK STAB CDA-1), N,N'-bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyl]hydrazide (Palmarole MDA.P.10) or 2,2'-oxamido-bis[ethyl 3-(tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (Palmarole MDA.P.11).

10 The selection of the stated aging inhibitors is particularly important for the winding tape of the invention, since with phenolic antioxidants, alone or even in combination with sulfurcontaining costabilizers, it is not generally possible to obtain products which conform to the art. In the case of calender processing, where on the rolls a relatively long-lasting ingress of atmospheric oxygen is unavoidable, the concomitant use of phosphite 15 stabilizers proves virtually inevitable for sufficient thermal aging stability on the part of the product. Even in the case of extrusion processing the addition of phosphites is still manifested positively in the aging test on the product. For the phosphite stabilizer an amount of at least 0.1 phr, preferably at least 0.3 phr, is preferred. Particularly when using fillers it is possible, as a result of migratable metal impurities such as iron, 20 manganese, chromium or copper, for aging problems to arise, which can be avoided only through abovementioned knowledge of the correct combination and amount of aging inhibitors and also of a metal deactivator.

The winding tape of the invention is preferably pigmented, especially black. Coloring may be carried out in the film layer or one of the film layers, in the adhesive layer or in any other layer. The use of organic pigments or dyes in the winding tape is possible, preference being given to the use of carbon black. The carbon black fraction is preferably at least 5 phr. As carbon black it is possible to use all of the types, such as gas black, acetylene black, furnace black and lamp black, for example, preference being given to lamp black, despite the fact that furnace blacks are usual for the coloring of films. For optimum aging, preference is given to carbon black grades having a pH in the range from 6 to 8.

The winding tape is provided on one side with a pressure-sensitive adhesive coating. The amount of the adhesive layer is in each case 10 to 40 g/m<sup>2</sup>, preferably 18 to 28 g/m<sup>2</sup> (that is, the amount after removal of water or solvent, where necessary; the numerical values

10

15

also correspond approximately to the thickness in  $\mu$ m). In one case with adhesive coating the figures given here for the thickness and for mechanical properties dependent on thickness refer exclusively to the copolymer-containing layer of the winding tape, without taking into account the adhesive layer or other layers which are advantageous in connection with adhesive layers. The coating need not cover the whole area, but may also be configured for partial coverage. An example that may be mentioned is a winding tape with a pressure-sensitively adhesive strip at each of the side edges. This strip can be cut off to form approximately rectangular sheets, which are adhered to the cable bundle by one adhesive strip and are then wound until the other adhesive strip can be bonded to the reverse of the winding tape. A hoselike envelope of this kind, similar to a sleeve form of packaging, has the advantage that there is virtually no reduction in the flexibility of the cable harness as a result of the wrapping.

Suitable adhesives include all customary types, especially those based on rubber. Rubbers of this kind may be, for example, homopolymers or copolymers of isobutylene, of 1-butene, of vinyl acetate, of ethylene, of acrylic esters, of butadiene or of isoprene. Particularly suitable formulas are those based on polymers which are themselves based on acrylic esters, vinyl acetate or isoprene.

20 In order to optimize the properties it is possible for the self-adhesive mass employed to have been blended with one or more additives such as tackifiers (resins), plasticizers, fillers, flame retardants, pigments, UV absorbers, light stabilizers, aging inhibitors. photoinitiators, crosslinking agents or crosslinking promoters. Tackifiers are, for example, hydrocarbon resins (for example, polymers based on unsaturated C5 or C9 monomers), 25 terpene-phenolic resins, polyterpene resins formed from raw materials such as  $\alpha$ - or  $\beta$ pinene, for example, aromatic resins such as coumarone-indene resins, or resins based on styrene or α-methylsytrene, such as rosin and its derivatives, disproportionated, dimerized or esterified rosin, for example, such as reaction products with glycol, glycerol or pentaerythritol, for example, to name only a few, and also further resins (as recited, for 30 example, in Ullmanns Enzylopädie der technischen Chemie, Volume 12, pages 525 to 555 (4th ed.), Weinheim). Preference is given to resins without easily oxidizable double bonds, such as terpene-phenolic resins, aromatic resins, and, with particular preference, resins prepared by hydrogenation, such as, for example, hydrogenated aromatic resins, hydrogenated polycyclopentadiene resins, hydrogenated rosin derivatives 35 hydrogenated terpene resins.

10

15

Examples of suitable fillers and pigments include carbon black, titanium dioxide, calcium carbonate, zinc carbonate, zinc oxide, silicates or silica. Suitable admixable plasticizers are, for example, aliphatic, cycloaliphatic and aromatic mineral oils, diesters or polyesters of phthalic acid, trimellitic acid or adipic acid, liquid rubbers (for example, nitrile rubbers or polyisoprene rubbers of low molecular mass), liquid polymers of butene and/or isobutene, acrylic esters, polyvinyl ethers, liquid resins and soft resins based on the raw materials of tackifier resins, lanolin and other waxes or liquid silicones. Examples of crosslinking agents include isocyanates, phenolic resins or halogenated phenolic resins, melamine resins and formaldehyde resins. Suitable crosslinking promoters are, for example, maleimides, allyl esters such as triallyl cyanurate, and polyfunctional esters of acrylic and methacrylic acid. Examples of aging inhibitors include sterically hindered phenols, which are known, for example, under the trade name Irganox<sup>TM</sup>.

Suitable flame retardants include only halogen-free materials, including for example fillers such as polyphosphates, carbonates and hydroxides of aluminum or of magnesium, borates, stannates, nitrogen-based flame retardants such as melamine cyanurate, dicyandiamide, red phosphorus or sterically hindered amines such as, for example, the class of the HA(L)S.

20 Crosslinking is advantageous, since the shear strength (expressed as holding power, for example) is increased and hence the tendency toward deformation in the rolls on storage (telescoping or formation of cavities, also called gaps) is reduced. Exudation of the pressure-sensitive adhesive mass is reduced as well. This is manifested in tack-free side edges of the rolls and tack-free edges in the case of the winding tape wound spirally around the cable. The holding power is preferably more than 150 min.

The bond strength to steel ought to be situated in the range from 1.5 to 3 N/cm and, on the reverse of the winding tape, in the range from 1.0 to 2.5 N/cm.

In summary the preferred embodiment has on one side a solvent-free self-adhesive mass which has been obtained by coextrusion, melt coating or dispersion coating. Dispersion adhesives are preferred, especially polyacrylate-based ones.

Advantageous is the use of a primer layer between winding tape and adhesive mass in order to improve the adhesion of the adhesive mass on the winding tape and hence to prevent transfer of adhesive to the reverse of the film during unwinding of the rolls.

20

25

30

35

Primers which can be used are the known dispersion- and solvent-based systems based for example on isoprene or butadiene rubbers and/or cyclo rubbers. Isocyanate or epoxy resin additives improve the adhesion and in part also increase the shear strength of the pressure-sensitive adhesive. Physical surface treatments such as flaming, corona or plasma, or coextrusion layers, are likewise suitable for improving the adhesion. Particular preference is given to utilizing such methods when using solvent-free adhesive layers, especially those based on acrylate.

The reverse face can be coated with known release agents (blended where appropriate with other polymers). Examples are stearyl compounds (for example, polyvinyl stearylcarbamate, stearyl compounds of transition metals such as Cr or Zr, and ureas formed from polyethyleneimine and stearyl isocyanate), polysiloxanes (for example, as a copolymer with polyurethanes or as a graft copolymer on polyolefin), and thermoplastic fluoropolymers. The term stearyl stands as a synonym for all linear or branched alkyls or alkenyls having a C number of at least 10, such as octadecyl, for example.

Descriptions of the customary adhesive masses and also reverse-face coatings and primers are found for example in "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", D. Satas, (3rd edition). The stated reverse-face primer coatings and adhesive coatings are possible in one embodiment by means of coextrusion.

The configuration of the reverse face of the film may also, however, serve to increase the adhesion of the adhesive mass to the reverse face of the winding tape (in order to control the unwind force, for example). In the case of polar adhesives such as those based on acrylate polymers, for example, the adhesion of the reverse face to a film based on olefin-containing polymers is often not sufficient. For the purpose of increasing the unwind force an embodiment is claimed in which the polar reverse-face surfaces are achieved by corona treatment, flame pretreatment or coating/coextrusion with polar raw materials.

Claimed alternatively is a winding tape in which the log product has been conditioned (stored under hot conditions) prior to slitting. Both processes may also be employed in combination. The winding tape of the invention preferably has an unwind force of 1.2 to 6.0 N/cm, very preferably of 1.6 to 4.0 N/cm, and in particular of 1.8 to 2.5 N/cm, at an unwind speed of 300 mm/min. The conditioning is known in the case of PVC winding

tapes, but for a different reason. In contradistinction to partially crystalline polyolefin copolymer films, plasticized PVC films have a broad softening range and, since the adhesive mass has a lower shear strength, owing to the migrated plasticizer. PVC winding tapes tend toward telescoping. This disadvantageous deformation of the rolls, in which the core is forced out of the rolls to the side, can be prevented if the material is stored for a relatively long time prior to slitting or is subjected briefly to conditioning (storage under hot conditions for a limited time). In the case of the process of the invention, however, the purpose of the conditioning is to increase the unwind force of film material with an olefin-containing reverse face and with a polar adhesive mass, such as polyacrylate or EVA, since this adhesive mass exhibits extremely low reverse-face adhesion to olefin-containing material in comparison to PVC. An increase in the unwind force by conditioning or physical surface treatment is unnecessary with plasticized PVC winding tapes, since the adhesive masses normally used possess sufficiently high adhesion to the polar PVC surface. In the case of polyolefin winding tapes the significance of reverse-face adhesion is particularly pronounced, since because of the higher force at 1% elongation (owing to the absence of the plasticizer) a much higher reverse-face adhesion, and unwind force, is necessary, in comparison to PVC films, in order to provide sufficient stretch during unwind for the application. The preferred embodiment of the winding tape is therefore produced by conditioning or physical surface treatment in order to achieve outstanding unwind force and stretch during unwind, the unwind force at 300 mm/min being higher preferably by at least 50% than without such a measure.

In the case of an adhesive coating, the winding tape of the invention is preferably stored beforehand for at least 3 days, more preferably at least 7 days, prior to coating, in order to achieve post-crystallization, so that the rolls do not acquire any tendency toward telescoping (probably because the film contracts on crystallization). Preferably the film on the coating installation is guided over heated rollers for the purpose of leveling (improving the flat lie), which is not customary for PVC winding tapes.

30

35

25

5

10

15

20

Normally, polyolefin-material films cannot be torn into or torn off by hand. As partially crystalline materials, they can be stretched with ease and therefore have a high breaking elongation, generally of well above 500%.

When attempts are made to tear such films what occurs, rather than clean tearing, is film stretching. Even high forces may not necessarily overcome the typically high rupture forces. Even if tearing is successful, the tear which is produced does not look good and

cannot be used for bonding, since a thin, narrow "tail" is formed at either end of the parted film. Nor can this problem be eliminated by means of additives, even if large amounts of fillers reduce the breaking elongation. If polyolefin films are biaxially stretched the breaking elongation is reduced by more than 50%, to the benefit of tearability. Attempts to transfer this process to soft winding tapes fail, however, since there is a considerable increase in the 1% force value and the force/elongation curve becomes considerably steeper. A consequence of this is that the flexibility and conformability of the winding tape are drastically impaired. The winding tape of the invention, however. exhibits very good behavior when torn in the machine direction or torn into in the cross direction. Additionally it is possible to optimize the tear behavior by means of the slitting process when converting the rolls. In the course of production of rolls of winding tape, rough slit edges can be produced which, viewed microscopically, form cracks in the film. which then evidently promote tear propagation. This is possible in particular through the use of a crush slitting with blunt rotating knives, or rotating knives with a defined sawtooth, on product in bale form (jumbo rolls, high-length rolls) or by means of a parting slitting with fixed blades or rotating knives on product in log form (rolls in production width and conventional selling length). The breaking elongation can be adjusted by appropriate grinding of the blades and knives. Preference is given to the production of log product with parting slitting using blunt fixed blades. By cooling the log rolls sharply prior to slitting it is possible to improve still further the formation of cracks during the slitting operation. In the preferred embodiment the breaking elongation of the specially slit winding tape is lower by at least 30% than when it is slit with sharp blades. In the particularly preferred embodiment of the winding tape whose side edges are subjected to defined damage in the course of slitting, the breaking elongation is between 200% and 400%.

25

30

35

5

10

15

20

In order to increase the unwind force, the log product can be subjected to storage under hot conditions beforehand. Conventional winding tapes with cloth, web or film carriers (PVC for example) are slit by shearing (between two rotating knives), parting (fixed or rotating knives are pressed into a rotating log roll of the product), blades (the web is divided in the course of passage through sharp blades) or crushing (between a rotating knife and a roller).

The purpose of slitting PVC winding tapes is only to produce saleable rolls from jumbo or log rolls, but not to produce rough slit edges for the purpose of easier hand tearability. In the case of PVC winding tapes the parting slit is entirely conventional, since the process is economic in the case of soft films. In the case of PVC material, however, hand

25

30

35

tearability is very good, since, unlike olefin polymers, PVC is amorphous and therefore is not stretched on tearing, only elongated a little. So that the PVC films do not tear too easily, attention must be paid to sufficient gelling in the course of production of the film, which goes against an optimum production speed. In many cases, therefore, instead of standard PVC with a K value of 63 to 65, material of higher molecular weight is used, corresponding to K values of 70 or more. With the copolymer winding tapes of the invention, therefore, the reason for the parting slit is different than in the case of those made of PVC.

- The concept of the invention hence also embraces an easy-tear halogen-free winding tape composed of a film comprising a copolymer of
  - (a)  $\alpha$ -olefin of the formula R-CH=CH<sub>2</sub>, where R is hydrogen or an alkyl radical having 1 to 10 carbon atoms, and
  - (b) an α,β-ethylenically unsaturated carboxylic acid of 3 to 8 carbon atoms, and
- 15 (c) optionally a further monoethylenically unsaturated monomer,
  - 10 to 90% of the carboxylic acid groups of the copolymer being ionized as a result of neutralization with metal compounds.

When the winding tape is used it is preferably fixed with an adhesive tape at the end of winding.

The winding tape of the invention is outstandingly suitable for the wrapping of elongate material such as field coils or cable looms in vehicles. The winding tape of the invention is likewise suitable for other applications, such as, for example, for ventilation pipes in an air-conditioning installation, since the high flexibility ensures good conformability to rivets, beads and folds. Present-day occupational hygiene and environmental requirements are met, because halogenated raw materials are not used; the same also applies to volatile plasticizers, except where the amounts are so small that the fogging number is generally not below 90%. Absence of halogen is extremely important for the recovery of heat from wastes which include such winding tapes (for example, incineration of the plastics fraction from vehicle recycling). The product of the invention is halogen-free in the sense that the halogen content of the raw materials is so low that it plays no part in the flame retardancy. Halogens in trace amounts, such as may occur as a result of impurities or as residues of catalysts (from the polymerization of the polymers used, for example), remain disregarded. The omission of halogens is accompanied by the quality of easy flammability, which is not in accordance with the safety requirements in electrical

applications such as household appliances or vehicles. The problem of deficient flexibility when using customary PVC substitute materials such as polypropylene, polyesters, polystyrene, polyamide or polyimide for the winding tape is solved in the underlying invention not by means of volatile plasticizers but instead by the use of a specific soft copolymer, which in spite of its softness and flexibility allows good tearability, particularly when the optimum operating conditions outlined are employed. The flexibility is of outstanding importance, since application to wires and cables requires not only spiral winding but also creaseless curve-flexible winding at branching points, plugs or fastening clips. Moreover, it is desirable for the winding tape to draw the cable strand together elastically. This behavior is also needed for the sealing of ventilation pipes. These mechanical properties can be achieved by a flexible winding tape based on the copolymer of the invention.

### **Test methods**

15

20

25

30

35

10

5

The measurements are carried out under test conditions of 23  $\pm$  1°C and 50  $\pm$  5% relative humidity.

The density of the polymers is determined in accordance with ISO 1183 and the flexural modulus in accordance with ISO 178 and expressed in g/cm³ and MPa respectively. The flexural modulus in accordance with ASTM D790 is based on different specimen dimensions, but the result is comparable as a number. The melt index is tested in accordance with ISO 1133 and expressed in g/10 min. The test conditions are, as is the market standard, 230°C and 2.16 kg for polymers containing crystalline polypropylene and 190°C and 2.16 kg for polymers containing crystalline polyethylene. The crystallite melting point (T<sub>cr</sub>) is determined by DSC in accordance with MTM 15902 (Basell method) or ISO 3146.

The tensile elongation behavior of the winding tape is determined on type 2 test specimens (rectangular test strips 150 mm long and, as far as possible, 15 mm wide) in accordance with DIN EN ISO 527-3/2/300 with a test speed of 300 mm/min, a clamped length of 100 mm and a pretensioning force of 0.3 N/cm. In the case of specimens with rough slit edges, the edges should be tidied up with a sharp blade prior to the tensile test. In deviation from this, for determining the force or tension at 1% elongation, measurement is carried out with a test speed of 10 mm/min and a pretensioning force of 0.5 N/cm on a model Z 010 tensile testing machine (manufacturer: Zwick). The testing

10

15

25

machine is specified since the 1% value may be influenced somewhat by the evaluation program. Unless otherwise indicated, the tensile elongation behavior is tested in machine direction (MD). The force is expressed in N/strip width and the tension in N/strip cross section, the breaking elongation in %. The test results, particularly the breaking elongation (elongation at break), must be statistically ascertained by means of a sufficient number of measurements.

The bond strengths are determined at a peel angle of 180° in accordance with AFERA 4001 on test strips which (as far as possible) are 15 mm wide. AFERA standard steel plates are used as the test substrate, in the absence of any other substrate being specified.

The thickness of the winding tape's film layer is determined in accordance with DIN 53370 (the pressure-sensitive adhesive layer is disregarded).

The holding power is determined in accordance with PSTC 107 (10/2001), the weight being 20 N and the dimensions of the bond area being 20 mm in height and 13 mm in width.

The unwind force is measured at 300 mm/min in accordance with DIN EN 1944.

The hand tearability is hard to express in numbers, although breaking force, breaking elongation and impact strength under tension (all measured in machine direction) are of substantial influence. The film is torn through crosswise, between two pairs of thumbs and index-fingertips, and also, after the end of a winding operation, is torn sharply in machine direction.

# Evaluation:

+++ = very easy,

30 ++ = good,

- + = still processable,
- = difficult to process,
- -- = can be torn only with high application of force; the ends are untidy,
- --- = unprocessable

35

The tensile strength is tested by the method of Elmendorf in accordance with ASTM

10

15

20

D1922. As the criterion for a cleanly transversely running tear the ratio of cross-direction tensile strength to machine-direction tensile strength is employed.

The heat stability is determined by a method based on ISO/DIN 6722. The oven is operated in accordance with ASTM D 2436-1985 with 175 air changes per hour. The test time amounts to 3000 hours. The test temperature chosen is 105°C (similar to class B but 105°C rather than 100°C).

In the case of compatibility testing, storage under hot conditions is carried out on commercially customary leads (cables) with polyolefin insulation (polypropylene or radiation-crosslinked polyethylene) for motor vehicles. For this purpose, specimens are produced from, leads with a cross section of 3 to 6 mm² a length of 350 mm and total diameter of 10 mm, with winding tape by wrapping with a 50% overlap. After the aging of the specimens in a forced-air oven for 3000 hours (conditions as for heat stability testing), the samples are conditioned at 23°C and in accordance with ISO/DIN 6722 are wound by hand around a mandrel. The winding mandrel has a diameter of 5 mm, the weight has a mass of 5 kg, and the winding rate is 1 rotation per second. The specimens are subsequently inspected for defects in the winding tape and in the wire insulation beneath the winding tape. The test is failed if cracks can be seen in the wire insulation, particularly if this is apparent even before bending on the winding mandrel. If the winding film has cracks or has melted in the oven, the test is likewise classed as failed. In the case of the 125°C test, specimens were in some cases also tested at different times. The test time is 3000 hours unless expressly described otherwise in an individual case.

- In the case of the low-temperature test at the above-described specimen is cooled to -40°C for 4 hours, in a method based on ISO/DIS 6722, and the sample is wound by hand onto a mandrel with a diameter of 5 mm. The specimens are examined visually for defects (cracks) in the adhesive tape.
- The breakdown voltage is measured in accordance with ASTM D 1000. The number taken is the highest value for which the specimen withstands this voltage for one minute. This number is converted to a sample thickness of 100 μm.

### Example:

A sample 200 μm thick withstands a maximum voltage of 6 kV for one minute: the calculated breakdown voltage amounts to 3 kV/100 μm.

The fogging number is determined in accordance with DIN 75201 A.

The fire performance is tested in accordance with a method from an automaker. For this purpose the test wires with a lead cross section of approximately 0.5 mm and with polyolefin insulation are processed to a cable harness 30 cm long and 10 mm in diameter by wrapping with the winding tape under test. The degree of overlap of the winding tape amounts to 50%. The cable harness is fixed horizontally and heated to ignition for 30 seconds with a gas flame which is 130 mm long and includes an inner flame 35 mm long. The tip of the deoxidizing flame is directed from below onto the center of the sample. The test is passed if the cable harness extinguishes itself within the draft-free room.

The whitening is determined visually on a sample 100 mm long which has been stretched 300 mm/min to 200% of its original length on a tensile testing machine.

The examples which follow are intended to illustrate the invention without restricting its scope.

#### 20 Contents:

- Description of the inventive examples
- Tabular compilation of the results of the inventive examples
- Description of the comparative examples
- Tabular compilation of the results of the comparative examples

25

5

10

## Example 1

To produce the carrier film an ethylene copolymer with Na ions (Surlin 1601-2, DuPont) was extruded as a flat film (= casting process) with a die temperature of 200°C.

The resulting film is corona-treated on one side and then to that side the adhesive Rikidyne BDF 505 (with addition of 1% by weight of Desmodur Z 4470 MPA/X per 100 parts by weight of adhesive, calculated on the basis of solids content) is applied at 23 g/m². The pressure-sensitive adhesive is dried in a hot tunnel, in the course of which it undergoes chemical crosslinking, and at the end of the dryer is then wound into log rolls having a running length at 25 m. Slitting is performed by parting the resultant logs by means of rotating knives (round blade), to give rolls with a width of 15 mm.

Winding tape properties

Holding power > 2000 min (measurement then discontinued)

The product is easy to tear off and tear into by hand, with the crack propagating in no preferential direction. After storage at 120°C for 7 days the sample has undergone neither embrittlement nor melting.

# Example 2

10 A film is produced on a film-blowing line. The outer layers are composed of

74% by weight

5

15

35

LDPE (LD 166 BA, ExxonMobil),

20% by weight

HDPE (HMA 035, ExxonMobil),

1% by weight

antioxidant mixture (consisting of 1/4 Irganox 1010, 1/2 Irganox PS

802, 1/4 Irgafos 168) and

5% by weight

carbon black batch (Plasblack PE 1851, Cabot)

and the middle layer of

20 99% by weight ethylene copolymer with Na ions (Surlin 1601-2, DuPont) and

1% by weight

abovementioned antioxidant mixture.

Process conditions:

Extruder temperature 175°C

25 Die temperature 180°C

Blow-up ratio 2.6

Longitudinal draw ratio 5.8

Frost line height 60 m

Outer layer thickness each 40 µm

30 Middle layer thickness 35 µm

> The carrier film thus produced is subjected to a single-side flame pretreatment and is coated with Acronal DS 3458 (pressure-sensitive acrylate hotmelt adhesive) by means of a roll applicator at 50 m/min. The temperature load on the carrier is reduced by means of a cooled counterpressure roller. The adhesive application rate is approximately 35 g/m<sup>2</sup>. Appropriate crosslinking of the pressure-sensitive adhesive is achieved in line, prior to

winding, by irradiation with a UV unit equipped with 6 medium-pressure Hg lamps each of 120 W/cm. The irradiated web is wound up to form log rolls with a running length of 20 m on 1 1/4-inch (31 mm) cores. For the purpose of increasing the unwind force, the logs are conditioned by heat treatment in an oven at 60°C for 5 hours. Slitting is performed by parting the logs using a fixed blade (straight knife) to give rolls 50 mm wide.

This winding tape features a relatively low crosswise tensile strength by the method of Elmendorf (14 N/mm, 30 N/mm in machine direction) and in spite of the high width can be torn off with clean edges.

10

5

# Example 3

A film is produced on a blown-film line. One layer is 40  $\mu m$  thick and is composed of a compound of

15

78.7% by weight

ethylene copolymer with Zn ions [Novex M21G764, BP],

0.3% by weight

Irganox 1010,

1% by weight

Irganox PS 802

20% by weight

melamine cyanurate [Melapur NC25, Nordmann-Rassmann],

20

25

30

the other is 60 µm thick and is composed of

85% by weight

EVA (LD 36, ExxonMobil),

5% by weight

carbon black batch (Plasblack PE 1851, Cabot).

5% by weight

matting agent batch (LCC 70, Schulman) and

5% by weight

antioxidant masterbatch (TS 801 LD, Polyplast Müller)

Following corona treatment on the uncolored side, an aqueous acrylate pressure-sensitive adhesive (90 parts by weight in supply form Primal PS 83 D and 10 parts by weight melamine cyanurate) is applied by means of a barcoater with an application rate of 24 g/m². The adhesive layer is dried in a drying tunnel at 70°C and the finished winding tape is wound up into log rolls with a running length of 20 m on 1-inch (25 mm) cores. Slitting is accomplished by parting the log rolls using a fixed blade with a not very pointed angle (straight knife), to give rolls 19 mm wide.

35

This winding film exhibits a slightly matt surface.

10





## Example 4

In a film-blowing process a film is produced from 65% by weight of an ethylene copolymer with Li ions (Surlin 7930, DuPont), 30% by weight of an Eva (LD261, Exxon-Mobil) and 5% by weight of an antioxidant masterbatch (PPM 1553, Polyplast Müller). The corona-treated side is coated with an adhesion promoter layer comprising natural rubber, cyclo rubber and 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane (solvent: toluene) of 0.6 g/m<sup>2</sup>. and dried. The coating of adhesive is applied directly to the adhesion promoter layer by means of a comma bar at an application rate of 18 g/m<sup>2</sup> (based on solids content). The adhesive is composed of a solution of a natural rubber adhesive in n-hexane with a solids content of 30 percent by weight. This adhesive is composed of

50 parts natural rubber,

15 zinc oxide, 10 parts

> 3 parts rosin,

6 parts alkylphenol resin,

17 parts terpene phenolic resin,

12 parts poly-β-pinene resin,

20 1 part antioxidant Irganox 1076 and

> 2 parts mineral oil.

The second coat is dried in a drying tunnel at 100°C. Immediately downstream of this, the film is slit in a composite automatic slitter featuring a knife bar with sharp blades at a distance of 19 mm to form rolls on standard adhesive tape cores (3 inch).

## Example 5

On a blown-film line a film of adhesive layer is used, the formula being as follows:

30

25

Layer 1:

60 µm:

70% by weight LDPE (LD 166 BA, ExxonMobil),

20% by weight HDPE (HMA 035, ExxonMobil),

35 5% by weight antioxidant masterbatch (PPM 1553, Polyplast Müller) and

5% by weight carbon black batch (Plasblack PE 1851, Cabot) Layer 2:

60 µm:

95% by weight ethylene copolymer with Na ions (Surlin 1601-2, DuPont) and

5 5% by weight antioxidant masterbatch (PPM 1553, Polyplast Müller)

Layer 3:

15 µm:

100 phr Escorene UL 02133

10

15

Layer 4:

20 µm: Levapren 450

The adhesive film is corona-treated on the reverse with low power, in line, and is wound into logs with a running length of 20 m which are conditioned by heat treatment at 40°C for one week. Slitting is accomplished by parting the logs using a fixed blade (straight knife). As a result of the conditioning the unwind force increases to such an extent that the winding film can be applied under gentle tension. This embodiment is solvent-free and is easy to prepare since no coating operation is necessary.

20

The ratio of the machine- to cross-direction tensile strengths is 7.2.

# Properties of the inventive examples

	Example	Example	Example	Example	Example
	1	2	3	4	5
Film thickness [mm]	0.1	0.115	0.1	0.12	0.135
Bond strength steel [N/cm]	2.4	3.0	2.9	3.0	1.9
Bond strength to own reverse [N/cm]	1.9	2.2	1.9	18	1.7
Unwind force [N/cm]	2.2	2.4	2.2	2.7	2.6
Tensile strength* [N/cm]	10	22	7	26	33
Breaking elongation* [%]	350	320	190	290	330
Force at 1% elongation [N/cm]	1.0	2.5	1.9	0.5	1.7
Force at 100% elongation [N/cm]	7	15	4	19	21
Breaking elongation* after 3000 h @ 105°C >100%	yes	yes	yes	yes	yes
Compatibility with PE and PP cables	no	no	no	no	no
3000 h @ 105°C	embrittle-	embrittle-	embrittle-	embrittle-	embrittle-
	ment	ment	ment	ment	ment
Hand tearability	+++	++	++	+	+++
Breakdown voltage [kV/100 μm]	10	11	5	9	12
Fogging number	98	96	99	55	93

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
Absence of halogen	yes	yes	yes	yes	yes
Fire test on PE and PP cables	OK	OK	OK	OK	OK
Low-temperature test, -40°C	OK	OK	OK	ОК	ОК
Whitening	no	no	yes	no	no

<sup>\*</sup> on specimens slit using blades

# Comparative example 1

Coating is carried out using a conventional film for insulating tape, from Singapore Plastic Products Pte, under the name F2104S. According to the manufacturer the film contains

about 100 phr suspension PVC with a K value of 63 to 65,

43 phr

DOP (di-2-ethylhexyl phthalate),

10 5 phr

tribasic lead sulfate (TLB, stabilizer),

25 phr

ground chalk (Bukit Batu Murah Malaysia with fatty acid coating),

1 phr

furnace black and

0.3 phr

stearic acid (lubricant).

15 phr corresponds to parts per hundred resin.

The nominal thickness is 100 µm and the surface is smooth but matt.

Applied to one side is the primer Y01 from Four Pillars Enterprise, Taiwan (analytically acrylate-modified SBR rubber in toluene) and atop that 23 g/m² of the adhesive IV9 from Four Pillars Enterprise, Taiwan (analytically determinable main component: SBR and natural rubber, terpene resin and alkylphenol resin in toluene). Immediately downstream of the dryer, the film is slit into rolls in an automatic composite slitter having a knife bar with sharp blades at a distance of 25 mm.

25

The breaking elongation after 3000 h at 105°C cannot be measured, since as a result of plasticizer evaporation the specimen has disintegrated into small pieces. After 3000 h at 85°C the breaking elongation is 150%.

30

# Comparative example 2

Example A of WO 97/05206 A1 is reworked.

The production of the compound is not described. The components are therefore mixed on a twin-screw laboratory extruder with a length of 50 cm and an L/D ratio of 1:10:

5	9.59 phr	Evatane 2805,
	8.3 phr	Attane SL 4100, 82.28 phr Evatane 1005 VN4,
	74.3 phr	Martinal 99200-08,
	1.27 phr	Irganox 1010,
	0.71 phr	AMEO T, 3.75 black masterbatch (prepared from 50% by weight each of
10		polyethylene with MFI = 50 and Furnace Seast 3 H),
	0.6 phr	stearic acid and
	0.60 phr	Luwax AL 3.

The compound is granulated, dried and blown on a laboratory line to form a film bubble, which is slit on both sides. An attempt is made to coat the film with adhesive after corona pretreatment, as in example 1; however, the film exhibits excessive contraction in the cross and machine directions, and because of excessive unwind force it is hardly still possible to unwind the rolls after 4 weeks.

This is therefore followed by an experiment for coating with an apolar rubber adhesive as in example 6, but this attempt fails because of the sensitivity of the film to solvent. Since the publication indicated does not describe coating with adhesive, but does describe adhesive properties that are to be aimed at, the film is slit up with shears between a set of pairs of two rotating knives each, to give strips 25 mm wide, which are wound.

25

30

15

The self-adhesive winding tape features good flexibility and flame retardancy. The hand tearability, however, is inadequate. Moreover, the winding tape results in a considerable shortening of the lifetime of the cable insulation, as a result of embrittlement. The high contraction tendency is caused by the inadequate melt index of the compound. Even with a higher melt index of the raw materials, problems are likely, despite the fact that the contraction will become much lower as a result, since no heat-setting is envisaged in the stated publication, despite the low softening point of the film. Since the product exhibits no significant unwind force it is almost impossible to apply to wire bundles. The fogging number is 73% (probably owing to the paraffin wax).

odor.

25

30

35

Example 1 of EP 0 953 599 A1 is reworked.

The preparation of the compound is mixed as described on a single-screw laboratory extruder:

85 phr	Lupolex 18 E FA,
6 phr	Escorene UL 00112,
9 phr	Tuftec M-1943,
63 phr	Magnifin H 5,
1.5 phr	magnesium stearate,
11 phr	Novaexcel F 5,
4 phr	Seast 3 H,
0.2 phr	Irganox 1010 and
0.2 phr	Tinuvin 622 LD, a marked release of phosphine being apparent from its
	6 phr 9 phr 63 phr 1.5 phr 11 phr 4 phr 0.2 phr

Film preparation takes place on a laboratory film-blowing line.

The film, however, has a large number of specks of filler and has small holes, and the bubble tears a number of times during the experiment. The breakdown voltage varies widely from 0 to 3 kV/100 μ. For further homogenization, therefore, the granules are melted again in the extruder and granulated. The compound now obtained has only a small number of specks. Coating and slitting take place as in example 1.

Through the use of red phosphorus, the self-adhesive winding tape features very good flame retardancy. Since the product has no unwind force, it is virtually impossible to apply to wire bundles. The heat stability is inadequate, owing to the low melting point.

# Comparative example 4

A UV-crosslinkable acrylate hotmelt adhesive of the type Acronal DS 3458 is applied by means of nozzle coating at 50 m/min to a textile carrier of the Maliwatt stitchbonded knit filament web type (80 g/m², 22 denier, black, thickness about 0.3 mm). The temperature load on the carrier is reduced by means of a cooled counterpressure roll. The application rate is about 65 g/m². Appropriate crosslinking is achieved in line, upstream of the

winding process, by irradiation with a UV unit equipped with 6 medium-pressure Hg lamps each of 120 W/cm. The bales are converted by shearing slitting (between a set of rotating blades slightly offset in pairs) to give rolls on standard 3-inch cores.

This winding tape features good adhesive properties and also very good compatibility with different cable insulation materials (PVC, PE, PP) and fluted tubes. From a performance standpoint, however, the high thickness and the absence of hand tearability are very disadvantageous.

#### 10

# **Comparative example 5**

Example 1 of WO 00/71634 A1 is reworked.

The following mixture is produced in a compounder:

15 80.8 phr ESI DE 200,

19.2 phr Adflex KS 359 P,

30.4 phr calcium carbonate masterbatch SH3,

4.9 phr Petrothen PM 92049,

8.8 phr antimony oxide TMS and

20 17.6 phr DE 83-R.

The compound is processed to flat film on a laboratory casting line, corona-pretreated, coated at 20 g/m<sup>2</sup> with JB 720, wound into log rolls with a 3-inch core, and slit by parting with a fixed blade (advanced by hand).

25

This winding tape features PVC-like mechanical behavior: that is, high flexibility and good hand tearability. A disadvantage is the use of brominated flame retardants. Moreover, the heat distortion resistance at temperatures above 95°C is low, so that the film melts during the aging and compatibility tests.

30

Properties of the comparative	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.
examples	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Film thickness [mm]	0.08	0.15	0.20	0.29	0.125
Bond strength steel [N/cm]	1.8	2.0	1.9	5.1	2.3
Bond strength to own reverse [N/cm]	1.6	1.8	1.4	1.5	1.2
Unwind force [N/cm]	2.0	1.9	1.7	3.5	1.5
Tensile strength* [N/cm]	15	22.3	44.0	51.3	22.5
Breaking elongation* [%]	150	92	720	72	550
Force at 1% elongation [N/cm]	1.0	4.3	5.9	5.2	0.46

Properties of the comparative	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.
examples	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Force at 100% elongation [N/cm]	14.0	-	19.8	_	6.3
Breaking elongation* after 3000 h @ 105°C >100%	embrittled	yes	yes	no embrittle- ment	embrittled
Compatibility with PE and PP cables 3000 h @ 105°C	по	cable embrittled	tape fragile	yes	tape fragile
Hand tearability	+++	-	-	-	+
Breakdown voltage [kV/100 μm]	4	3	3	2	4
Fogging number	29	73	63	99	73
Absence of halogen	no	yes	yes	yes	no
Fire test on PE and PP cables	OK	OK	OK	OK	OK
Low-temperature test, -40°C	Not OK	OK	OK	OK	Not OK
Whitening	no	yes	yes	no	yes

<sup>\*</sup> on specimens slit using blades

#### **Claims**

- 1. An easy-tear, halogen-free winding tape composed of a film layer and of an adhesive layer, the film comprising a copolymer of
- (a) α-olefin of the formula R-CH=CH<sub>2</sub>, where R is hydrogen or an alkyl radical having 1 to 10 carbon atoms, and
  - (b) an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated carboxylic acid of 3 to 8 carbon atoms, and
  - (c) optionally a further monoethylenically unsaturated monomer, 10 to 90% of the hydrogen atoms of the carboxylic acid groups of the copolymer being substituted by metal ions as a result of neutralization.

10

5

2. The winding tape of claim 1, characterized in that the metal ion of the copolymer is monovalent to trivalent and comes preferably from groups I, II, III, IV-A and VII of the Periodic Table, more preferably from the alkali metals of the group, particularly sodium.

15

30

- 3. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the fraction of copolymer is at least 10% by weight and preferably at least 50% by weight.
- The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the film layer has been produced by blown-film extrusion.
- 5. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the longitudinal draw ratio (ratio of film winding speed to melt speed in the die) is 2 to 25, preferably from 5 to 10,

the frost line is smaller than 160 cm,

the longitudinal draw ratio divided by the frost line is greater than 0.1 cm<sup>-1</sup>, preferably greater than 0.2 cm<sup>-1</sup>

the blow-up ratio is situated in the range from 1 to 4, preferably from 1.8 to 2.5, and/or

the die gap is situated in the range from 1 to 1.6 mm.

6. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the tensile strength by the method of Elmendorf in the machine direction is at least twice, preferably at least four times, the tensile strength in the cross direction.

- WO 2004/056934
- 7. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that film layer thickness is from 30 to 180 µm, in particular 55 to 100 µm. force at 1% elongation in machine direction is 0.6 to 4 N/cm, force at 100% elongation is from 5 to 20 N/cm, breaking elongation is 200 to 1000%, preferably 30 to 400%, tensile strength is 6 to 40, preferably 8 to 15 N/cm and/or breakdown voltage is at least 5 kV/100 µm.
- 8. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that 10 there is a primer layer between film layer and adhesive layer, the amount of the adhesive layer is 10 to 40 g/m<sup>2</sup>, preferably 18 to 28 g/m<sup>2</sup>. the bond strength to steel is 1.5 to 3 N/cm, the unwind force is 1.2 to 6.0 N/cm at 300 mm/min unwind speed, preferably 1.6 to 4.0 N/cm, more preferably 1.8 to 2.5 N/cm, and/or 15 the holding power is more than 150 min.
- 9. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the winding film comprises a solvent-free pressure-sensitive adhesive which is produced by coextrusion, melt coating or dispersion coating, preferably a 20 pressure-sensitive dispersion adhesive, this adhesive being joined to the surface of the carrier film by means of flame or corona pretreatment or of an adhesion promoter layer which is applied by coextrusion or coating.
- 10. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the 25 pressure-sensitive adhesive is polyacrylate-based.
  - 11. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that it is black.
- 30 12. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the winding film is plasticizer-free or the plasticizer content is so low that the fogging number is above 90%.
- 13. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the 35 film layer has been produced by calender processing, in which case the melt index of the copolymer is below 5 g/10 min, preferably below 1 g/10 min and in

30

35

particular below 0.7 g/10 min, and/or extrusion processing, in which case the melt index of the copolymer is between 0.2 and 10 g/10 min, in particular between 0.5 and 5 g/10 min.

- 5 14. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the copolymer-containing film layer has been blended with a further polymer, in particular an ethylene-based polymer.
- 15. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that the copolymer-containing film layer has been coextruded with a further film layer which comprises a polymer, in particular an ethylene-based polymer, the polymer having a melt index of preferably less than 10 g/10 min, in particular less than 6 g/10 min.
- 15 16. The winding tape of at least one of the preceding claims, characterized in that at least one layer of the winding tape has been crosslinked, preferably by ionizing radiation or by modification of a polymer with silane groups.
- 17. A process for producing a winding tape of at least one of the preceding claims, wherein
  - the winding film is wound to logs, which then, to increase the unwind force, are conditioned by heat treatment and subsequently slit into rolls, the unwind force of the material thus produced at 300 mm/min being higher preferably by at least 50% than without such a measure, or
  - the winding film, for the purpose of increasing the unwind force, is subjected to a flame or corona treatment or is provided with a polar coextrusion layer and is subsequently processed into rolls, the unwind force of the material thus produced at 300 mm/min being higher preferably by at least 50% than without such a measure, or
  - the winding film is slit by a process which leads, as a result of rough slit edges, to easier hand tearability, the breaking elongation of the winding-film rolls thus slit being lower preferably by at least 30% than in the case of slitting with sharp blades,
  - the winding film is slit on an automatic slitter with defined knife advancement speed,
  - the winding film is wound on a core with an inside diameter of 30 to 40 mm,

10

preferably of board.

- 18. The use of a winding tape of at least one of the preceding claims for bundling, protecting, labeling, insulating or sealing ventilation pipes or wires or cables and for sheathing cable harnesses in vehicles or field coils for picture tubes.
- An easy-tear, halogen-free winding tape composed of a film comprising a copolymer of
  - (a)  $\alpha$ -olefin of the formula R-CH=CH<sub>2</sub>, where R is hydrogen or an alkyl radical having 1 to 10 carbon atoms, and
  - (b) an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated carboxylic acid of 3 to 8 carbon atoms, and (c) optionally a further monoethylenically unsaturated monomer, 10 to 90% of the carboxylic acid groups of the copolymer having been ionized as a result of neutralization with metal compounds.